Modell zur Berechnung des Lösungsmitteleinflusses auf die Absorptionsbanden gelöster Moleküle

---

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

HEINZ CHRISTEN

aus Basel

BASEL. 1971

Stehlin AG

Modell zur Berechnung des Lösungsmitteleinflusses auf die Absorptionsbanden gelöster Moleküle

---

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

HEINZ CHRISTEN

aus Basel

BASEL. 1971

Stehlin AG

Modell zur Berechnung des Lösungsmitteleinflusses auf die Absorptionsbanden gelöster Moleküle

---

INAUGURALDISSERTATION

zur
Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
HEINZ CHRISTEN
aus Basel

BASEL. 1971
Stehlin AG

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren

Prof. Dr. E. Heilbronner

PD Dr. H.F. Eicke

Basel, den 14. Dezember 1971

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

Herrn Prof. Dr. E. Heilbronner,

unter dessen Leitung diese Arbeit entstanden ist, danke ich sehr für das entgegengebrachte grosse Interesse, die Förderung und viele anregende Diskussionen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546022_0039

INHALT

EINLEITUNG

1. DAS MODELL

2. STOERUNGSTHEORIE

3. BERECHNUNG DER LOESUNGSMITTELEINFLUESSE

4. SPEZIALFAELLE

   a) Kugelmodell

   b) Zylindermodell

5. PROGRAMMGESTEUERTE BERECHNUNG DER LOESUNGS-
   MITTELEFFEKTE

6. VERGLEICH DER METHODEN 3. UND 5.

7. ZYLINDERMODELL FUER LINEARE π-SYSTEME

8. LOESUNGSMITTELEFFEKTE AN POLYACETYLENEN

9. EXPERIMENTELLES

10. MATHEMATISCHER ANHANG I

11. MATHEMATISCHER ANHANG II

12. LITERATURVERZEICHNIS

EINLEITUNG

Die Vielfalt der Effekte, mit welchen ein Lösungsmittel die Elektronenspektren gelöster Substanzen beeinflusst, bietet reichlich Anlass für theoretische und experimentelle Untersuchungen. Das Hauptgewicht der früheren Arbeiten auf diesem Gebiet liegt in einer Deutung der Energieverschiebung, welche die Banden der Elektronenspektren gelöster Moleküle auf Grund des Lösungsmitteleinflusses erfahren. Eine quantenmechanische Berechnung dieses Effektes führte erstmals Ooshika [1] durch, später auch Longuet-Higgins und Pople [2] sowie McRae [3]. Unter Ausschluss von starken, spezifischen Wechselwirkungen wie sie bei Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen oder bei Wasserstoffbrückenassoziaten auftreten, wurde bei diesen Autoren die Coulomb'sche Energie der Wechselwirkung zwischen dem gelösten Molekül und den Lösungsmittelmolekülen mit einer Störungsrechnung in zweiter Ordnung behandelt.

Die verschiedenen räumlichen Anordnungen, in welchen sich Lösungsmittelmoleküle um ein gelöstes Molekül gruppieren können, sind von Basu [4] und von Liptay [5] durch eine formale Mittelung berücksichtigt worden. Beide Autoren verwendeten die Dielektrizitätskonstante und den Brechungsindex des Lösungsmittels als makroskopische Parameter, welche sie durch einen Vergleich der störungstheoretisch gefundenen Energieverschiebung mit dem klassischen Onsager-

Modell [6] einführten. Der Versuch, die Energien aller möglichen Konfigurationen in der Solvathülle explizit zu berechnen, wurde von Liptay [5] in seiner umfassenden und kritischen Arbeit über Lösungsmitteleffekte als aussichtslos bezeichnet.

In der vorliegenden Arbeit soll ein Weg gezeigt werden, der es erlaubt, für bestimmte Modelle der Solvathülle sowohl die Energieverschiebungen als auch die Intensitätsveränderungen im Absorptionsspektrum gelöster Verbindungen explizit zu berechnen. Starke Wechselwirkungen der erwähnten Art sind dabei wiederum ausgeschlossen. Beschränkt man sich zusätzlich auf apolare Lösungsmittel und apolare gelöste Moleküle, so sind nur Dispersionskräfte für den Lösungsmitteleffekt verantwortlich. Unter diesen Voraussetzungen werden die Lösungsmittelmoleküle um das gelöste Molekül isotrop verteilt sein, das heisst, ihre Uebergangsmomente besitzen relativ zu diesem Molekül keine Vorzugsorientierung. Damit wird es möglich, die Summation über die ganze Solvathülle durchzuführen und über alle Lagen und Orientierungen der Lösungsmittelmoleküle zu mitteln. Allerdings sind dazu Angaben über die Form der gelösten Moleküle erforderlich, wodurch eine Parametrisierung eingeführt wird, die derjenigen der klassischen Berechnungsmethoden entspricht.

Es zeigt sich, dass die Intensitätsveränderung gewisser

Banden stark von der Wahl dieser geometrischen Parameter abhängt. Zwei Modellsysteme werden im folgenden eingehend behandelt, ein System für kugelförmige gelöste Moleküle und ein weiteres für Moleküle mit Zylindergestalt. Qualitativ richtige Abschätzungen des Lösungsmitteleffekts wurden mittels eines ähnlichen Modells für Polyene [7] bereits früher erhalten und gaben Anlass zu den vorliegenden Untersuchungen.

---

1. DAS MODELL

Der Einfluss der Dispersionswechselwirkung auf Elektronenspektren kann durch die Coulomb'sche Wechselwirkung zwischen den Uebergangsmomenten $\vec{\mu}_M$ und $\vec{\mu}_L$ der gelösten Moleküle M und der Lösungsmittelmoleküle L beschrieben werden. Mit Hilfe einer Störungsrechnung zweiter Ordnung findet man eine Erklärung für die meist bathochrome Energieverschiebung der Absorptionsbanden gelöster Moleküle. Bezeichnen E_M und E_L die Anregungsenergien der Moleküle M und L in der Gasphase und E'_M die Anregungsenergie von M im Lösungsmittel, so liefert ein einzelnes Lösungsmittelmolekül L einen Beitrag $(-\delta E_M)_L$ zur Energieverschiebung $\delta E_M = E'_M - E_M$ (Simpson's independent system approach) [8]:

$$(-\delta E_M)_L = \frac{\kappa_L^2}{E_L - E_M} = \frac{\kappa_L^2}{\Delta E} \qquad (1.1)$$

Das Wechselwirkungselement κ_L ist die Coulombenergie der Dipole $\vec{\mu}_M$ und $\vec{\mu}_L$ *). Es hängt vom Abstand r_L und von der

---

*) Vektoren werden durch Pfeile markiert, ihre Beträge erhalten keine besondere Kennzeichnung.

gegenseitigen Orientierung der Dipole ab.

$$\kappa_L = \frac{\mu_L \mu_M}{r_L^3} g(\theta,\phi,\alpha,\beta) \qquad *) \qquad (1.2)$$

Die Funktion $g(\theta,\phi,\alpha,\beta)$ beschreibt die Winkelabhängigkeit von κ_L, eine explizite Form ist in Anhang I gegeben. Das Winkelpaar (θ,ϕ) legt zusammen mit r_L die Lage des Moleküls L fest und (α,β) seine Orientierung bezüglich eines Koordinatensystems, dessen z-Achse mit $\vec{\mu}_M$ zusammenfällt. Vernachlässigt man die Wechselwirkung der Lösungsmittelmoleküle untereinander, dann setzt sich die Energieverschiebung δE_M, die ein Molekül M durch das umgebende Lösungsmittel erfährt, aus Einzelbeiträgen der Art 1.1 zusammen.

$$-\delta E_M = \sum_L \frac{\kappa_L^2}{\Delta E} \qquad (1.3)$$

---

*) Formel 1.2 setzt atomare Einheiten voraus. Mit μ in Debye, $\vec{r}_L$ in Å und κ_L in eV ist ein Umrechnungsfaktor k zu berücksichtigen.

$$\kappa_L = k \frac{\mu_L \mu_M}{r_L^3} g(\theta,\phi,\alpha,\beta) \ , \quad k = 0.624 \text{eV Å}^3 \text{ D}^{-2}$$

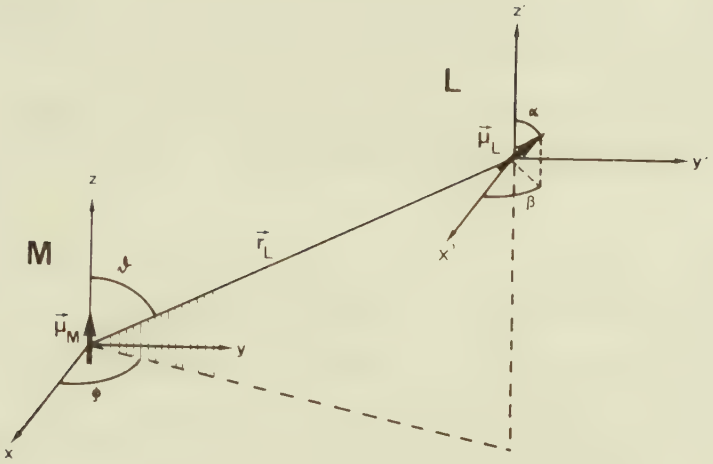


Fig. 1 Das Koordinatensystem ist im Zentrum von M gedacht. Die Grössen $\vec{r}_L$, θ und ϕ bestimmen die Lage von L, α und β die Orientierung von $\vec{\mu}_L$ bezüglich $\vec{\mu}_M$.

Der Doppelstrich in 1.3 soll andeuten, dass sowohl über sämtliche Positionen $\vec{r}_L$ der Moleküle L als auch über alle Orientierungen ihrer Uebergangsmomente $\vec{\mu}_L$ gemittelt werden muss. Da alle Summanden in 1.3 positiv sind, dürfen die Summation über L und die Mittelung über die Orientierungen miteinander vertauscht werden. Mit der in Anhang I gegebenen Winkelfunktion $g(\theta,\phi,\alpha,\beta)$ kann über α

und β gemittelt werden und man erhält

$$-\delta E_M = \sum_L \frac{\mu_L^2 \, \mu_M^2}{\Delta E} \frac{1}{r_L^6} \left(\frac{1}{3} + \cos^2\theta_L \right) \qquad (1.4)$$

Dabei wurde eine isotrope Richtungsverteilung der Uebergangsmomente $\vec{\mu}_L$ angenommen. θ_L ist der Winkel, den die Verbindungsachse M-L mit $\vec{\mu}_M$ einschliesst (Fig.1). Aus Symetriegründen enthält 1.4 den Winkel ϕ nicht mehr.

Die Mittelung über alle Lagen $\vec{r}_L$ der Lösungsmittelmoleküle bringt einigen mathematischen Aufwand mit sich, da zunächst nicht angegeben werden kann, wieviele Moleküle L der Solvathülle zur Energiedelokalisation (Exciton) [9] im angeregten Zustand von M beitragen. Allerdings liegt die Vermutung nahe, dass daran nur die Lösungsmittelmoleküle in nächster Umgebung von M beteiligt sein werden (1. und 2. Solvathülle). Bewegt man ein Lösungsmittelmolekül auf einer Kugeloberfläche im Abstand R um ein Molekül M, in der Art, dass für jedes Flächenelement dΩ der Kugeloberfläche die gleiche Aufenthaltswahrscheinlichkeit $W = \frac{d\Omega}{4\pi R^2}$ gilt, so erhält man die radiale Abhängigkeit der Beiträge zu δE_M.

$$-(\delta E_M)_\Omega = \frac{2}{9} \frac{\vec{\mu}_L^2 \, \vec{\mu}_M^2}{\Delta E} \frac{1}{R^6} \qquad (1.5)$$

Bezeichnet man mit $\rho(\vec{r}_L)$ die Wahrscheinlichkeit, an der Stelle $\vec{r}_L$ ein Lösungsmittelmolekül zu finden, dann kann die Mittelung, die in 1.4 noch zu vollziehen ist, mit Hilfe dieser Grösse näherungsweise durchgeführt werden.

$$-\delta E_M = \frac{\vec{\mu}_L^2 \, \vec{\mu}_M^2}{\Delta E} \int_V \frac{1}{r_L^6} \left(\frac{1}{3} + \cos^2\theta \right) \rho(\vec{r}_L) \, dV \qquad (1.6)$$

Die Integration erstreckt sich über den ganzen Raum ausserhalb des Moleküls M. Falls dort die Wahrscheinlichkeit $\rho(\vec{r}_L)$ ortsunabhängig ist,

$$\rho(\vec{r}_L) = \begin{cases} 0 & \text{innerhalb des Volumens} \\ & V_M \text{ des gelösten Moleküls} \\ \frac{1}{V_L} & \text{ausserhalb des Volumens } V_M \end{cases} \qquad (1.7)$$

kann 1.6 für viele Modelle von M geschlossen integriert werden. Das mittlere Volumen V_L der Lösungsmittelmoleküle lässt sich aus dem spezifischen Gewicht s_L und dem Molekulargewicht M_L des Lösungsmittels bestimmen. (N = Avogadrosche Zahl)

$$V_L = \frac{M_L}{N \, s_L} \qquad (1.8)$$

Für ein kugelsymmetrisches Molekül M mit Radius R_M erhält

man auf diese Weise, ausgehend von Gleichung 1.5

$$-\delta E_M = \frac{8\pi\mu_L^2 \mu_M^2}{9\Delta E} \frac{1}{(R_M+R_L)^3} \frac{N s_L}{M_L} \qquad (1.9)$$

(R_M+R_L) ist die kürzeste Distanz zwischen den Zentren von M und L.

Drei einschränkende Bemerkungen sind zu der auf störungstheoretischem Wege hergeleiteten Formel 1.9 beizufügen:

a) Die Wechselwirkung der Lösungsmittelmoleküle untereinander wird nicht berücksichtigt. Sie hat zur Folge, dass die Energiedifferenz $\Delta E = E_L - E_M$ nicht mehr scharf definiert werden kann.

b) Die Wahrscheinlichkeitsfunktion $\rho(\vec{r}_L)$ erlaubt jedem Lösungsmittelmolekül jeden Platz in der Solvathülle einzunehmen, ohne Berücksichtigung schon besetzter Stellen.

c) Die elektronische Anregung von M und von L wird nur mit je einem Uebergang beschrieben.

2. STOERUNGSTHEORIE

Berechnet man den ersten angeregten Zustand Ψ^* eines quantenmechanischen Systems aus dem störungstheoretischen Ansatz

$$\Psi^* = \frac{1}{N} (\psi_1^* + \lambda\psi_2^*) \tag{2.1}$$

in welchem ψ_1^* und ψ_2^* ein orthonormiertes Funktionenpaar ist, so erhält man für die Normierung

$$N = \sqrt{1 + \lambda^2} \tag{2.2}$$

Die Energie des Zustandes Ψ^* wird mit Hilfe des Matrixelementes

$$H_{12} = \langle\psi_1^*|H|\psi_2^*\rangle \tag{2.3}$$

des Energieoperators H und mit den Energien $E_1 < E_2$ der Zustände ψ_1^* und ψ_2^* berechnet.

$$E = \frac{1}{N^2} (E_1 + 2\lambda H_{12} + \lambda^2 E_2) \tag{2.4}$$

Für kleine Wechselwirkungen $|H_{12}| << \Delta E = E_2 - E_1$ liefert die allgemeine Störungstheorie

$$\lambda = - \frac{H_{12}}{\Delta E} \tag{2.5}$$

Entwickelt man die Differenz $-\delta E = -(E-E_1)$ nach dem Parameter λ, so ist der Term niedrigster Ordnung quadratisch in λ.

$$-\delta E = \frac{H_{12}}{N^2 \Delta E} = \frac{H_{12}}{\Delta E}(1 - \lambda^2 + \cdots) \tilde{=} \frac{H_{12}}{\Delta E} = \lambda^2 \Delta E \qquad (2.6)$$

Die Korrektur, welche die Normierung N (2.2) zur Energie des Zustandes Ψ^* beiträgt, fällt wegen $|\lambda| << 1$ nicht ins Gewicht.

Berechnet man das Uebergangsmoment $\vec{\mu}$ aus einem zu Ψ^* orthogonalen Grundzustand Ψ mit Hilfe des Momentenoperators M

$$\vec{\mu} = \langle \Psi | M | \Psi^* \rangle = \frac{1}{N} (\vec{\mu}_1 + \lambda \vec{\mu}_2) \qquad (2.7)$$

so findet man für die Differenz $\delta\vec{\mu} = \vec{\mu} - \vec{\mu}_1$

$$\delta\vec{\mu} = \lambda (\vec{\mu}_2 - \frac{1}{2}\lambda\vec{\mu}_1 - \frac{1}{2}\lambda^2\vec{\mu}_2 + \frac{3}{8}\lambda^3\vec{\mu}_1 \cdots) \qquad (2.8)$$
$$\tilde{=} \lambda (\vec{\mu}_2 - \frac{1}{2}\lambda\vec{\mu}_1)$$

Die Entwicklung ist bis zur selben Ordnung in λ wie für die Energie durchzuführen, sodass auch der normierungsbe-

dingt in λ quadratische Term mitzählt.

Die Intensität eines elektronischen Uebergangs $\Psi \rightarrow \Psi^*$ wird durch die Oszillatorstärke f bestimmt.

$$f = \frac{2}{3} E \mu^2 \qquad *) \tag{2.9}$$

Die Aenderung $\delta f = f - f_1$ lässt sich aus 2.6 und 2.8 ermitteln.

$$\delta f = \frac{2}{3}\{(E_1 - \lambda^2 \Delta E)(\vec{\mu}_1 + \lambda\vec{\mu}_2 - \frac{\lambda^2}{2}\vec{\mu}_1)^2 - E_1\mu_1^2\} \tag{2.10}$$

$$= \frac{2}{3}\{2\lambda(\vec{\mu}_1\vec{\mu}_2)E_1 + \lambda^2(E_1\mu_2^2 - E_2\mu_1^2)\}$$

Im folgenden Teil soll gezeigt werden, wie mit Hilfe dieser störungstheoretischen Betrachtungen Lösungsmitteleinflüsse berechnet werden können. Es wird sich dabei herausstellen, dass die in λ linearen Terme von 2.8 und 2.10 für kugelsymmetrische Moleküle M wegfallen. Wird $\mu_1 > \mu_2$ und $E_1 < E_2$ vorausgesetzt, so ergibt sich aus 2.10 ein negativer Wert für die Intensitätsveränderung δf.

---

*) Formel 2.9 gilt für atomare Einheiten. Falls $\vec{\mu}$ in Debye und E in eV eingesetzt wird, gilt

$$f = \frac{2}{3} k' E \mu^2 \quad , \text{ mit } k' = 0.00569\ eV^{-1}D^{-2}$$

3. BERECHNUNG DER LOESUNGSMITTELEINFLUESSE

Die Absorptionsbande eines elektronischen Uebergangs im gelösten Molekül M wird durch die Werte der Grössen E_M, $\vec{\mu}_M$ und f_M bestimmt. Für die Aenderung dieser Grössen durch die Wechselwirkung mit einem Lösungsmittelmolekül L wurden auf störungstheoretischem Wege die Formeln 2.6, 2.8 und 2.10 hergeleitet. Sie enthalten den Störparameter λ , für den die Simpson'sche Näherung

$$\lambda = \frac{-\kappa_L}{\Delta E} = -\frac{\mu_L \mu_M}{\Delta E \, r_L^3} g(\theta,\phi,\alpha,\beta) \qquad (3.1)$$

setzt, bis zu quadratischer Ordnung. Wird mit diesem λ der Erwartungswert über alle Orientierungen des Lösungsmittelmoleküls L gebildet, dann bleiben die folgenden Integrale zu berechnen (siehe Math. Anhang I):

$$\overline{g(\theta,\phi,\alpha,\beta)\,\cos\alpha} = \frac{1}{4\pi}\int_\Omega g(\theta,\phi,\alpha,\beta)\cos\alpha\, d\Omega = \frac{1}{3} - \cos^2\theta \qquad (3.2)$$

$$\overline{g^2(\theta,\phi,\alpha,\beta)} = \frac{1}{4\pi}\int_\Omega g^2(\theta,\phi,\alpha,\beta)\, d\Omega = \frac{1}{3} + \cos^2\theta \qquad (3.3)$$

Damit ist die lösungsmittelbedingte Energieverschiebung sowie die Aenderung des Uebergangsmomentes und der Intensität bestimmt.

$$-\delta E_M = \frac{\mu_L^2 \mu_M^2}{\Delta E} I'_2 \qquad (3.4)$$

$$-(\delta\mu_M)_z = \frac{\mu_L \mu_M}{\Delta E} \left(I'_1 \mu_L + I'_2 \frac{\mu_M^2}{2\Delta E} \right) \quad *) \qquad (3.5)$$

$$-\delta f_M = \frac{\mu_L^2 \mu_M^2}{\Delta E} \frac{2}{3} \left(2I'_1 E_M - I'_2 \frac{E_M \mu_L^2 - E_L \mu_M^2}{\Delta E} \right) \qquad (3.6)$$

mit $$I'_1 = \overline{\sum_L \frac{\frac{1}{3} - \cos^2\theta_L}{r_L^3}} \qquad (3.7)$$

und $$I'_2 = \overline{\sum_L \frac{\frac{1}{3} + \cos^2\theta_L}{r_L^6}} \qquad (3.8)$$

Die Grössen I'_1 und I'_2 enthalten implizit die Parameter, welche die Form des Modellkörpers für das gelöste Molekül M

---

*) Falls die Modellgeometrie des gelösten Moleküls M nicht rotationssymmetrisch um die z-Achse ist (in welcher $\vec{\mu}_M$ liegt), dann existieren auch Komponenten $(\delta\mu)_x$ und $(\delta\mu)_y$.

festlegen. Die noch auszuführende Lagenmittelung wird der Tatsache gerecht, dass sich die Lösungsmittelmoleküle in unterschiedlichen Anordnungen um die einzelnen Moleküle M gruppieren. Entsprechend der Gleichung 1.6 kann auch I_1' und I_2' näherungsweise durch Integration über den Raum V ausserhalb eines Moleküls M berechnet werden.

$$I_1' \cong \frac{1}{V_L} \cdot \int_V \frac{1}{r_L^3} \left(\frac{1}{3} - \cos^2\theta\right) dV = \frac{1}{V_L} I_1 \qquad (3.9)$$

$$I_2' \cong \frac{1}{V_L} \cdot \int_V \frac{1}{r_L^6} \left(\frac{1}{3} + \cos^2\theta\right) dV = \frac{1}{V_L} I_2 \qquad (3.10)$$

Die Raumintegrale werden durch die Symbole I_1 und I_2 abgekürzt *). Mit diesen Vereinfachungen ergibt sich für δE_M und δf_M

$$-\delta E_M = \frac{N\, s_L}{M_L} \frac{\mu_L^2\, \mu_M^2}{\Delta E} I_2 \qquad (3.11)$$

$$-\delta f_M = \frac{N\, s_L}{M_L} \frac{\mu_L^2\, \mu_M^2}{\Delta E} \frac{2}{3} \left(2 I_1 E_M - I_2 \frac{E_M \mu_L^2 - E_L \mu_M^2}{\Delta \dot{E}} \right) \qquad (3.12)$$

---

*) Man beachte, dass I_1 dimensionslos ist, während I_2 die Dimension eines reziproken Volumens besitzt.

Das Integral I_1 verschwindet bei der Integration über jede zu M konzentrische Kugelschale (Fig. 2a), sodass man zu seiner Berechnung nur den Raumteil benötigt, der innerhalb

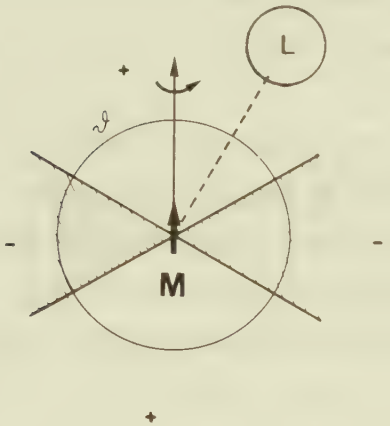


Fig. 2a Vorzeichenwechsel des Integranden von I_1 in Funktion von θ bei konstantem r_L.

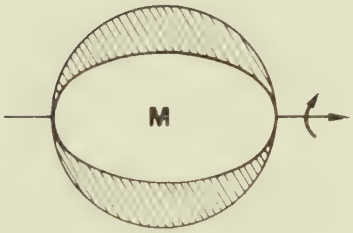


Fig. 2b Nur das schraffierte Volumen trägt zu I_1 bei [9].

einer M umschliessenden Kugel, aber noch ausserhalb des Molekülvolumens V_M von M liegt (Fig 2b). Es stellt sich

dabei heraus, dass I_1 für geometrisch ähnliche Modelle nicht vom Volumen des Moleküls M abhängt, sondern nur von der Abweichung des Modells von einer idealen Kugelform. Im Gegensatz dazu wird das Integral I_2 stark von der Molekülgrösse beeinflusst, da der Integrand den Faktor r_L^{-6} enthält.

Die im verwendeten Modell enthaltenen Näherungen und Vereinfachungen lassen es nicht zu, komplizierte Molekülgeometrien in ein solches Verfahren einzubeziehen. Die explizite Berechnung der Integrale 3.9 und 3.10 wird im folgenden für kugel- und zylinderförmige Moleküle M durchgeführt.

4. SPEZIALFAELLE

Mit zwei idealisierten Modellgeometrien des gelösten Moleküls können die Lösungsmitteleffekte für viele Verbindungsklassen berechnet werden: Das mathematisch leicht zu fassende Kugelmodell (Fig. 3a) genügt in manchen Fällen, zumindest um die Grössenordnung abzuschätzen. Das Zylindermodell ist nicht nur für lange lineare Systeme geeignet, sondern auch für ebene organische Verbindungen (Scheibenform). Wahlweise kann das Uebergangsmoment $\vec{\mu}_M$ entweder in die Zylinderachse oder senkrecht zu ihr gelegt werden (Fig. 3b und 3c). Die Integrale I_1 und I_2 (3.9 und 3.10) werden im folgenden für die drei Spezialfälle a,b und c zusammengestellt, ihre Berechnung ist im Anhang II gegeben.

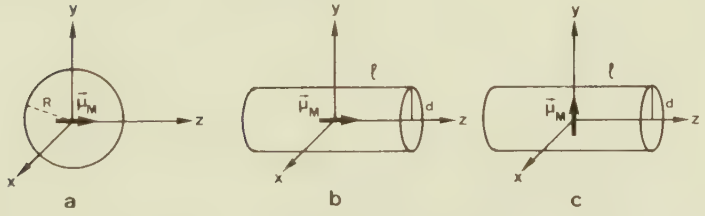


Fig. 3 Kugel- und Zylindermodell

a) Kugelmodell

Das Integral I_1 ist Null, obwohl der Integrand in radialer Richtung logarithmisch divergiert, denn seine Winkelabhängigkeit lässt den Beitrag aus jeder Kugelschale um $\vec{\mu}_M$ verschwinden (Anhang II).

$$I_1 = 0 \tag{4.1}$$

$$I_2 = \frac{8\pi}{9} \frac{1}{R^3} = \frac{32}{27} \pi^2 \frac{1}{V_M} \tag{4.2}$$

Wie in 1.9 kann der Hohlraumradius $R = R_M + R_L$ gesetzt werden. V_M ist das Volumen des Hohlraumes.

b) Zylindermodell ($\vec{\mu}_M$ in der Zylinderachse)

Mit ℓ als halber Länge und d als Radius des Zylinders wird

$$I_1 = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\ell}{\sqrt{\ell^2+d^2}} - \frac{2}{3} \right)$$

$$I_2 = \pi \left(\frac{1}{3\ell^3} + \frac{\ell}{4d^2(\ell^2+d^2)} - \frac{\ell}{6(\ell^2+d^2)^2} + \frac{1}{4d^3} \operatorname{arctg} \frac{\ell}{d} \right)$$

Diese Integrale lassen sich auch durch die Grösse $q = \frac{d}{\ell}$ und das Zylindervolumen V_M ausdrücken.

$$I_1 = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{1}{\sqrt{1+q^2}} - \frac{2}{3} \right) \qquad (4.5)$$

(4.6)

$$I_2 = \frac{2\pi}{V_M} \left(\frac{q^2}{3} + \frac{1}{4(1+q^2)} - \frac{q^2}{6(1+q^2)^2} + \frac{1}{4q} \operatorname{arctg} \frac{1}{q} \right)$$

Figur 4a zeigt den Verlauf von I_1 als Funktion von q. Für flache Zylinder (Scheiben mit senkrechtem $\vec{\mu}_M$) ist I_1

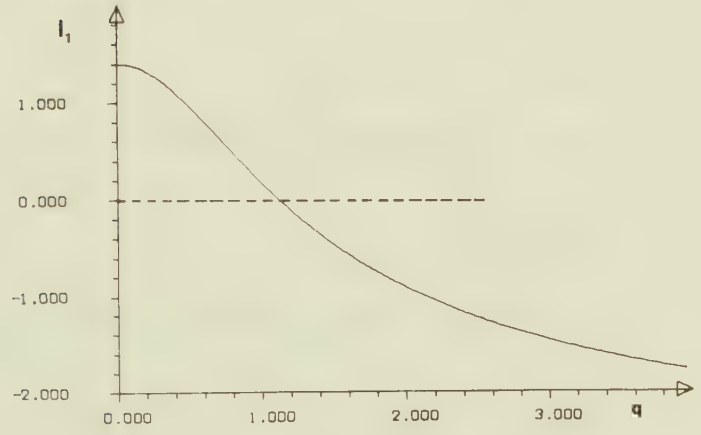


Fig. 4a Das Integral I_1 im Zylindermodell mit $\vec{\mu}_M$ in der z-Achse als Funktion des Parameters $q = \frac{d}{\ell}$

negativ und wirkt nach 3.12 intensitätsvergrössernd, falls $E_L > E_M$ ist. Bei $d = 1{,}1\ell$ verschwindet I_1 wie im Kugelmodell, und für lange dünne Zylinder ($\ell >> d$) liefert es normalerweise *) einen negativen Beitrag zur Intensität.

In Figur 4b ist die Funktion $f(q) = I_2\ V_M$ wiedergegeben. Sie sinkt im Minimum bei $d = 1{,}6\ell$ praktisch auf den Wert ab, welchen das Kugelmodell bei gleichem Volumen V_M liefert. Im Normalfall *) führt I_2 zu einer Energie- und Intensitätsabnahme.

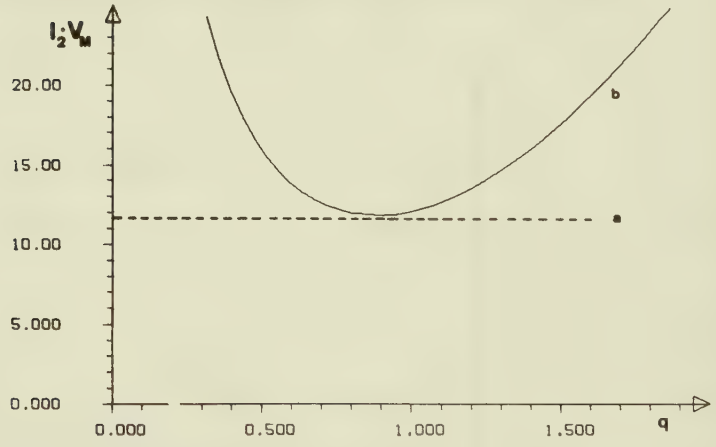


Fig. 4b Das Integral I_2 (Fall b) bei konstantem Volumen V_M (a zeigt den Wert des Kugelmodells).

---

*) Für $E_L > E_M$ und $\mu_M > \mu_L$

c) Zylindermodell ($\vec{\mu}_M$ senkrecht zur Zylinderachse)

Auch wenn $\vec{\mu}_M$ senkrecht zur Zylinderachse steht, lassen sich die Integrale auf analoge Weise bestimmen. Mit $q = \frac{d}{\ell}$ und $V_M = 2\pi\,\ell d^2$ lauten sie:

$$I_1 = -\frac{2\pi}{3}\left(\frac{1}{\sqrt{1+q^2}} - \frac{2}{3}\right) \tag{4.7}$$

$$I_2 = \frac{\pi^2}{2V_M}\left(\frac{q^2}{3} + \frac{3}{2(1+q^2)} + \frac{q^2}{6(1+q^2)^2} + \frac{3}{2q}\,\mathrm{arctg}\,\frac{1}{q}\right) \tag{4.8}$$

I_1 ist betragsmässig halb so gross wie im Fall b und sein Vorzeichen ist entgegengesetzt. Es wird daher in flachen Molekülen, deren Uebergangsmoment in der Molekülebene liegt, die Intensität verkleinern. I_2 ist ähnlich wie in b, der Minimalwert bei $d = 1{,}6\ell$ liegt aber etwas unter dem entsprechenden Wert des Kugelmodells (Fig. 4c).

Im Spezialfall, wenn $d = 1{,}1\ell$ ist und I_1 somit verschwindet, können Werte von I_2 aus b und c mit I_2 aus a verglichen werden.

$$\begin{aligned} I_2(a) &= 11{,}68\,\frac{1}{V_M} \\ I_2(b) &= 12{,}83\,\frac{1}{V_M} \\ I_2(c) &= 11{,}97\,\frac{1}{V_M} \end{aligned} \tag{4.9}$$

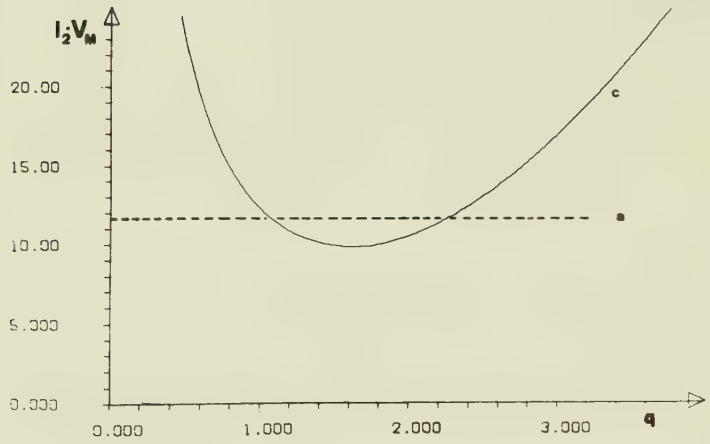


Fig. 4c Das Integral I_2 (Fall c) bei konstantem Volumen V_M (a zeigt den Wert des Kugelmodells).

Wie zu erwarten ist, liefern alle drei Modelle dieselbe Abhängigkeit, allerdings nur solange die Geometrien einigermassen vergleichbar sind.

Für die asymptotischen Grenzfälle $\ell >> d$ oder $d >> \ell$ zeigen sich starke Unterschiede.

$$\ell >> d \qquad I_2(b) = \frac{\pi^2}{8d^3} \quad , \qquad I_2(c) = \frac{3\pi^2}{16d^3} \tag{4.10}$$

$$d >> \ell \qquad I_2(b) = \frac{\pi}{3\ell^3} \quad , \qquad I_2(c) = \frac{\pi}{12\ell^3}$$

Alle diese Werte unterscheiden sich wesentlich von demjenigen des Kugelmodells:

$$I_2(a) = \frac{8\pi}{9} \frac{1}{R^3}$$

Zur Intensität trägt zusätzlich noch I_1 bei,

$$\ell >> d \qquad I_1(b) = \frac{4\pi}{9} \quad , \qquad I_1(c) = -\frac{2\pi}{9} \tag{4.12}$$

$$d >> \ell \qquad I_1(b) = -\frac{8\pi}{9} \quad , \qquad I_1(c) = \frac{4\pi}{9} \tag{4.13}$$

was vor allem dann ins Gewicht fällt, wenn I_2 wegen seiner Volumenabhängigkeit klein wird.

Einige Zahlenbeispiele sind in Tabelle 1 zusammengestellt und sollen einen Einblick in das Zusammenspiel der verschiedenen Terme in 3.12 gewähren. Als Lösungsmittel dient CS_2, dessen Hauptbande bei 5,9eV ein Uebergangsmoment von 5 Debye besitzt (s_L = 1,26, M_L = 76). Die gelösten Moleküle sind fiktive Modelle, ihre Uebergangsenergie wurde 4eV gesetzt und ihr Uebergangsmoment 8 Debye.

Zylindermodell (b)			
Länge ℓ[Å]	Radius d[Å]	$\delta E_M/E_M$ (%)	$\delta f_M/f_M$ (%)
6	3	-3.9	-24.5
3	6	-3.4	+ 7.4
Kugelmodell			
	Radius R[Å]	$\delta E_M/E_M$	$\delta f_M/f_M$
	3	-8.5	-19.3
	6	-1.1	- 2.4
verwendete Parameter: $E_M = 4eV$, $\mu_M = 8D$ $E_L = 5.9eV$, $\mu_L = 5D$			

Tabelle 1 Nach 3.11, 3.12, 4.3 und 4.4 berechnete Beispiele der Energie- und Intensitätsveränderung im Zylinder- und Kugelmodell.

5. PROGRAMMGESTEUERTE BERECHNUNG DER LOESUNGSMITTELEFFEKTE

Es ist schwierig, im Rahmen des bis anhin beschriebenen Modells zu beurteilen, wo die Grenzen des Anwendungsbereiches zu setzen sind. Dazu sollte die Frage beantwortet werden, wie stark die Näherungen, welche die im Kapitel 3 entwickelte Theorie enthält, die Resultate 3.11 bis 3.12 verfälschen können. Vor allem sollte man abschätzen können, in welcher Weise die in 1.6 verwendete Dichtefunktion, mit der die Summation und Lagenmittelung über alle Lösungsmittelmoleküle umgangen wurde, die Ergebnisse beeinflusst. Ebenso weiss man nicht, wie stark die Vernachlässigung der intermolekularen Wechselwirkung zwischen den einzelnen Lösungsmittelmolekülen ins Gewicht fällt.

Diese Fragen konnten zum Teil abgeklärt werden mit Hilfe eines Computerprogrammes, welches die Lösungsmitteleffekte durch Simulation der Solvathülle um ein gelöstes Molekül berechnet und somit zum Testen und Vergleichen der behandelten Theorie dient [10,11]. Das Simulationsprogramm erzeugt die Koordinaten der Lösungsmittelmoleküle L_j *) um ein Molekül M zufällig, das heisst, unter Beachtung der Geometrien von M und L bestimmt ein Zufallszahlengenerator

---

*) Der Index j wurde zur Unterscheidung der einzelnen Lösungsmittelmoleküle eingeführt.

die Lagen. Für ein kugelsymmetrisches Modell geschieht dies in der Art, dass die einzelnen Moleküle L_j in konzentrischen Schalen um M angeordnet werden, wobei ihre Anzahl proportional dem Schalenvolumen gesetzt wird (Fig.5).

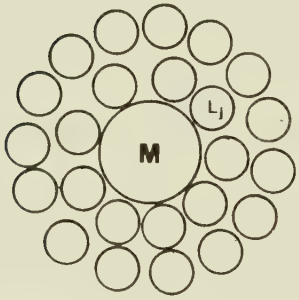


Fig. 5 Anordnung der Lösungsmittelmoleküle in Schalen um M.

Aus computertechnischen Gründen kann nur mit einer beschränkten Anzahl N von Lösungsmittelmolekülen gearbeitet werden. Die numerischen Experimente zeigen jedoch, dass bereits eine oder zwei Schalen genügen, um quantitativ richtige Resultate zu bekommen (siehe Fig. 6).

Nachdem nun die Zentren $\vec{r}_{L_j}$ der Moleküle L_j festgelegt sind, werden ihnen Uebergangsmomente $\vec{\mu}_{L_j}$ zugeordnet, wobei jede Raumrichtung von $\vec{\mu}_{L_j}$ als gleichwahrscheinlich betrachtet wird. Diese Annahme ist für apolare Lösungsmittel mit annähernd kugelförmigen Molekülen sicher erfüllt.

In der Art und Weise einer C-I-Rechnung kann die Energie des Gesamtsystems (M,+N verschiedene L_j) minimalisiert werden, was auf ein Eigenwertproblem führt. Die Konfigurationen sind aus den Eigenfunktionen Φ_M und Φ_{L_j} der isolierten Moleküle M und L_j (j=1 bis N) aufgebaut, wobei sowohl für M als auch für L_j neben einem Grundzustand nur ein angeregter Zustand eingeführt wird. Die entsprechenden Schrödingergleichungen der isolierten Systeme lauten

$$\begin{aligned} H_M \Phi_M &= \varepsilon_M \Phi_M & H_L \Phi_{L_j} &= \varepsilon_L \Phi_{L_j} \\ H_M \Phi_M^* &= \varepsilon_M^* \Phi_M^* & H_L \Phi_{L_j}^* &= \varepsilon_L^* \Phi_{L_j}^* \end{aligned} \qquad (5.1)$$

Die Differenzen $\varepsilon_M^* - \varepsilon_M$ resp. $\varepsilon_L^* - \varepsilon_L$ sind die Anregungsenergien E_M und E_L aus 1.1 . Unter der Voraussetzung,dass sich die Wellenfunktionen Φ_M und Φ_{L_j} nicht überlappen, ebensowenig wie die Φ_{L_j} untereinander, können aus ihnen die Basiskonfigurationen für die C-I-Rechnung als Produkt angesetzt werden *).

$$\begin{aligned} \Psi_\Gamma &= \Phi_M \cdot \Phi_{L_1} \cdots \cdots \Phi_{L_N} \\ \Psi_\Lambda &= \Phi_M^* \cdot \Phi_{L_1} \cdots \cdots \Phi_{L_N} \\ \Psi_{\lambda j} &= \Phi_M \cdot \Phi_{L_1} \cdots \Phi_{L_j}^* \cdots \Phi_{L_N} \end{aligned} \qquad (5.2)$$

---

*) Eine Antisymmetrisierung der Produkte wird durch diese Voraussetzung hinfällig.

Neben der Grundkonfiguration Ψ_Γ werden nur einfach angeregte Konfigurationen Ψ_Λ und Ψ_{λ_j} verwendet, in welchen entweder nur M angeregt ist oder nur das j-te Lösungsmolekül *). Wenn keine permanenten Dipolmomente vorhanden sind, wenn also

$$\begin{aligned} \langle\Phi_M|M|\Phi_M\rangle &= \langle\Phi_M^*|M|\Phi_M^*\rangle = 0 \\ \langle\Phi_L|M|\Phi_L\rangle &= \langle\Phi_L^*|M|\Phi_L^*\rangle = 0 \end{aligned} \qquad (5.3)$$

gilt, dann bleibt Ψ_Γ unverändert, und nur Ψ_Λ und Ψ_{λ_j} mischen untereinander. Wird ausserdem der Simpson'sche Ansatz 3.1 für die zwischenmolekularen Wechselwirkungen beibehalten, so bekommt die Wechselwirkungsmatrix W des Gesamtsystems die folgende Gestalt:

$$W = \begin{Vmatrix} E_M & K_{ML_1} & K_{ML_2} \cdots & K_{ML_N} \\ K_{ML_1} & E_L & K_{L_1L_2} \cdots & K_{L_1L_N} \\ K_{ML_2} & K_{L_1L_2} & E_L \cdots & K_{L_2L_N} \\ \vdots & & & \\ K_{ML_N} & K_{L_1L_N} & K_{L_2L_N} \cdots & E_L \end{Vmatrix} \qquad (5.4)$$

---

*) Der Beitrag von doppelt angeregten Konfigurationen der Art $\Phi_M^* \cdot \Phi_{L_1} \cdots \Phi_{L_j}^* \cdots \Phi_L$ wird oft allein für Dispersionserscheinungen verantwortlich gemacht. In einer störungstheoretischen Abschätzung beträgt er für ein einzelnes L_j in Analogie zu 1.1 $-\frac{\kappa^2}{E_L+E_M}$ und fällt für die meisten Anregungsenergien E_L und E_M gegen $-\frac{\kappa^2}{E_L-E_M}$ nicht ins Gewich

Die Matrixelemente beschreiben die Coulombenergie zwischen den Uebergangsmomenten der beteiligten Moleküle.

$$K_{ML_j} = \frac{\{\vec{\mu}_M \cdot \vec{\mu}_{L_j}\}|\vec{r}_{L_j}|^2 - 3\{\vec{\mu}_M \cdot \vec{r}_{L_j}\}\{\vec{\mu}_{L_j} \cdot \vec{r}_{L_j}\}}{|\vec{r}_{L_j}|^5} \tag{5.5}$$

$$K_{L_i L_j} = \frac{\{\vec{\mu}_{L_i} \cdot \vec{\mu}_{L_j}\}|\vec{r}_{L_i} - \vec{r}_{L_j}|^2 - 3\{\vec{\mu}_{L_i} \cdot (\vec{r}_{L_i} - \vec{r}_{L_j})\}\{\vec{\mu}_{L_j} \cdot (\vec{r}_{L_i} - \vec{r}_{L_j})\}}{|\vec{r}_{L_i} - \vec{r}_{L_j}|^5}$$

Die Matrix W aus 5.4 braucht nicht vollständig diagonalisiert zu werden, eine schnell konvergierende Vektoriteration [12] genügt, um ihren untersten Eigenwert ε_{ex} und den dazugehörigen Eigenvektor $(c_0, c_1, c_2 \ldots . c_N)$ zu erhalten. Das Uebergangsmoment $\vec{\mu}_{ex}$ und die Oszillatorstärke f_{ex} des Excitons kann daraus abgeleitet werden.

$$\vec{\mu}_{ex} = c_0 \vec{\mu}_M + \sum_{j=1}^{N} c_j \vec{\mu}_L \tag{5.6}$$

$$f_{ex} = \frac{2}{3} \varepsilon_{ex} |\vec{\mu}_{ex}|^2 \tag{5.7}$$

Die Aufgabe des Computerprogramms besteht nun darin, die Werte von ε_{ex}, $\vec{\mu}_{ex}$ und f_{ex} für verschiedene, zufällig generierte Solvathüllen zu bestimmen. Die Mittelung über alle Lagen und Orientierungen der Lösungsmittelmoleküle

wird auf statistische Weise ausgeführt. Innerhalb einer grösseren Stichprobe verschiedener Anordnungen (Anzahl~100) sind die einzelnen ε_{ex}^{i}, μ_{ex}^{i} und f_{ex}^{i} annähernd normal verteilt. Indem man daraus die Mittelwerte bestimmt, lassen

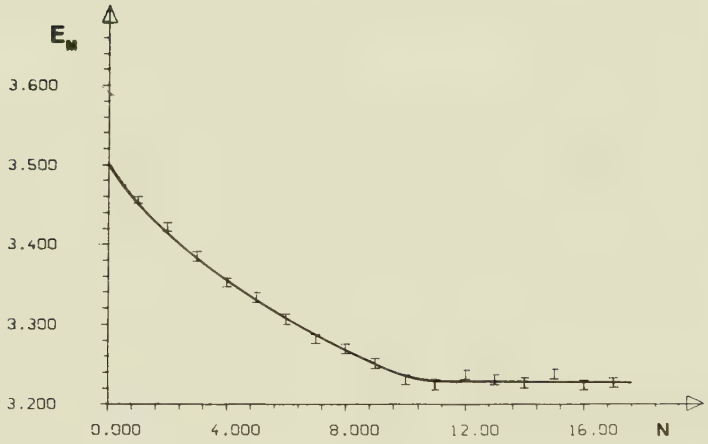


Fig. 6 Energieverschiebung, verursacht durch die Wechselwirkung eines gelösten Moleküls mit N Lösungsmittelmolekülen der nächsten Umgebung. Die für das Simulationsprogramm im Kugelmodell verwendeten Parameter betragen:

$E_M = 3{,}5eV$ $\qquad$ $E_L = 3{,}8eV$

$\mu_M = 9{,}6D$ $\qquad$ $\mu_L = 2{,}4D$

Die Modellradien sind $R_M = 3\text{Å}$ und $R_L = 1{,}5\text{Å}$ gesetzt.

sich die Abweichungen δE_M, $\delta \vec{\mu}_M$ und δf_M gegenüber der Gasphase gewinnen.

Mit dem entwickelten Computerprogramm kann unter anderem auch untersucht werden, wie stark die Anzahl N der berücksichtigten Lösungsmittelmoleküle die Resultate beeinflusst.

Figur 6 zeigt am Beispiel des Kugelmodells, wie sich E_M mit zunehmendem N rasch einem konstanten Wert nähert. Die Vermutung bestätigt sich also, dass nur die nächste Umgebung eines gelösten Moleküls M an den Lösungsmitteleffekten beteiligt ist. Normalerweise genügt bereits die erste Schale der an M anstossenden Moleküle.

6. VERGLEICH DER METHODEN 3. UND 5.

Das im Kapitel 5 beschriebene Simulationsprogramm ermöglicht es, die störungstheoretisch gefundenen Ergebnisse 3.11 und 3.12 zu prüfen. Die Frage, ob man die Wechselwirkung zwischen den Lösungsmittelmolekülen vernachlässigen darf, wie dies in Kapitel 3 geschehen ist, kann mit dem Programm rasch beantwortet werden, indem man in der Matrix W die entsprechenden Elemente $K_{L_i L_j} = 0$ setzt. Für dieselben Parameter, wie in Figur 6, ist in Figur 7 E_M als Funktion von N ohne Lösungsmittelwechselwirkung aufgetragen, und es zeigt sich kein wesentlicher Unterschied.

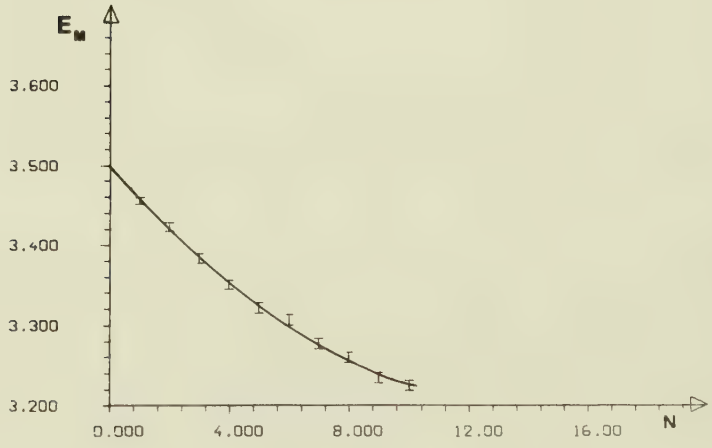


Fig. 7 Energieverschiebung analog zu Fig. 6, jedoch ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung unter den Lösungsmittelmolekülen.

Natürlich kann ein solches Verhalten nur erwartet werden, solange $\mu_L < \mu_M$ ist und die Uebergangsdipole der Moleküle L_j sich nicht zu nahe kommen können.

Ein direkter Vergleich der Störungsrechnung mit dem Programm an Hand einer Serie von Testbeispielen bringt Aufschluss über den Bereich der Parameterwerte, für welche die beiden Methoden miteinander übereinstimmen. Lässt man beispielsweise μ_L, ausgehend vom Wert Null, sukzessive anwachsen, so können die Unterschiede der beiden Berechnungsarten verfolgt werden. In Figur 8 und 9 ist δE_M resp. δf_M aus einer solchen Vergleichsserie dargestellt. Die beiden Diagramme zeigen deutlich, wie bei wachsendem μ_L die anfänglich gute Uebereinstimmung wegfällt. Erwartungsgemäss überschätzt die Störungsrechnung den Effekt, aber nur in einem mittleren Bereich bei $\mu_L \simeq \mu_M$. Für grössere Werte von μ_L beginnt sich die Wechselwirkung unter den Lösungsmittelmolekülen bemerkbar zu machen, sodass schliesslich die vom Programm errechneten Werte sehr rasch ansteigen.

Der Verlauf der Intensitätsveränderung in Figur 9 zeigt für beide Fälle zuerst eine Abnahme ($\delta f_M < 0$), bei grösseren Werten von μ_L aber eine starke Zunahme. Dieses Verhalten geht schon aus Gleichung 3.12 hervor; solange nämlich $I_1 = 0$ ist, wird nur der zweite Term in 3.12 die Gestalt der Kurve bestimmen. Das Vorzeichen ist dann durch den Ausdruck $E_L \mu_M^2 - E_M \mu_L^2$ gegeben.

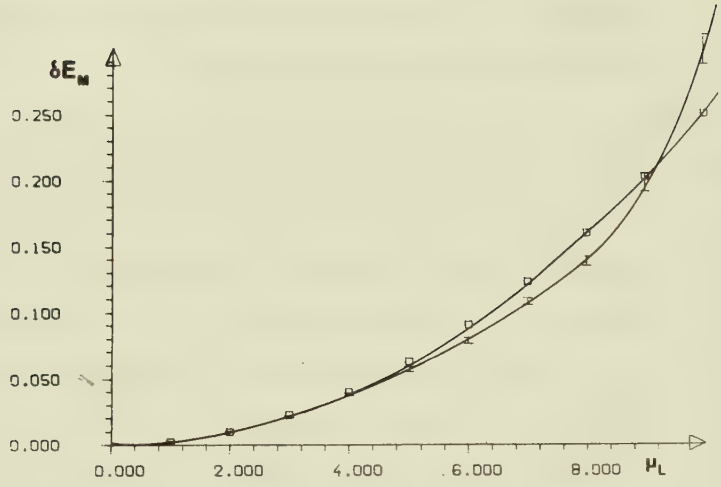


Fig. 8 Vergleich zwischen Störungsrechnung (□) und Simulationsprogramm (I) im Kugelmodell. Die Energieverschiebung δE_M ist mit beiden Methoden für die folgenden Parameter bestimmt worden:

$E_M = 4eV$ $E_L = 4.5eV$

$\mu_M = 5D$ μ_L zwischen 0 und 10D

Im Simulationsprogramm wurden die Radien $R_M = 3{,}6\text{Å}$ und $R_L = 2{,}4\text{Å}$ verwendet und in der Störungsrechnung (Gl.3.11, 3.12 und 4.2) $R = R_M + R_L = 6\text{Å}$, ferner $s_L = 1{,}26$ und $M_L = 76 (CS_2)$.

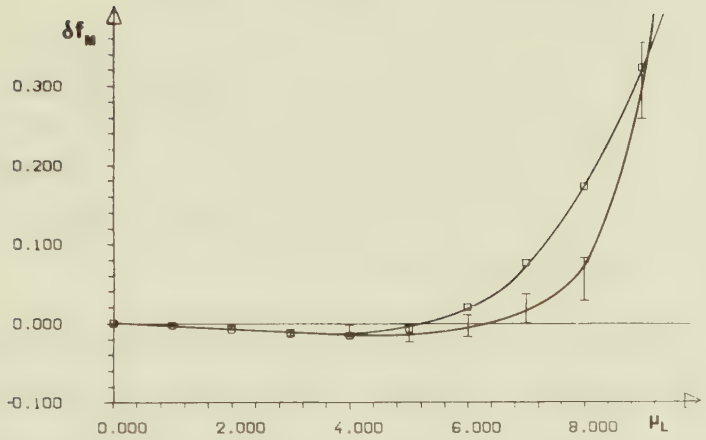


Fig. 9 Vergleich der Intensitätsveränderung in Störungsrechnung (□) mit dem Simulationsprogramm (I). Die Parameter sind dieselben, wie in Fig. 8.

Das störungstheoretische Modell genügt, wie sich gezeigt hat, in den meisten Fällen, um Lösungsmitteleffekte zu berechnen. Wenn $\mu_L < \mu_M$ und $E_M < E_L$ ist, liefert das Simulationsprogramm keine wesentliche Verbesserung. Zudem sind die Gleichungen 3.11 und 3.12 der Rechnung leicht zugänglich im Vergleich mit der zeitaufwendigen, programmgesteuerten statistischen Methode.

7. ZYLINDERMODELL FUER LINEARE Π-SYSTEME

Das in Kapitel 4b behandelte Zylindermodell eignet sich gut, um Lösungsmitteleffekte linearer Π-Systeme vorauszusagen, wie sie beispielsweise an Polyenen beobachtet werden deren $^1A \rightarrow {}^1B^0$ [13] Bande des Elektronenspektrums stark lösungsmittelabhängig ist.

In einer früheren Arbeit [7] wurde die Dispersionswechselwirkung von Polyenen mit nichtpolaren Lösungsmitteln bereit theoretisch untersucht. An einem reichhaltigen experimentellen Material, das aus Messungen der Absorptionsspektren von Polyenen in verschiedenen Lösungsmitteln gewonnen wurde, konnten mehrere vorausberechnete Eigenschaften von δE_M und δf_M geprüft und bestätigt werden. Speziell sind in der erwähnten Arbeit Messungen an gelösten Karotenoiden mit 5 bis 15 Doppelbindungen in binären Gemischen von Hexan und Schwefelkohlenstoff durchgeführt worden. Die entsprechenden Resultate ergaben negative Werte für δE_M und δf_M, die beide mit wachsender Konzentration der stärker wirkenden Lösungsmittelkomponente (CS_2) linear zunehmen. Ausserdem sind die Werte nahezu unabhängig von der Länge der Polyene (Anzahl m der Doppelbindungen).

Dieses experimentelle Material soll im folgenden mit Aussagen verglichen werden, welche an Hand des Zylindermodells (Gleichungen 3.11, 3.12 und 4.3, 4.4) gegeben werden können

Substanz	Vol.% CS_2	Vol.% C_6H_{14}	E_M[kK]	f'_M/f_M(%)
C_{30}-Polyen	0	100	26.80	1.00
	20	80	26.40	0.96
I	40	60	26.10	0.91
	60	40	25.70	0.86
	80	20	25.40	0.81
	100	0	25.10	0.77
C_{35}-Polyen	0	100	24.20	1.00
	20	80	23.60	0.94
II	40	60	23.20	0.91
	60	40	22.90	0.88
	80	20	22.60	0.86
	100	0	22.30	0.84
C_{40}-Polyen	0	100	22.20	1.00
	20	80	21.80	0.96
III	40	60	21.50	0.92
	60	40	21.20	0.87
	80	20	20.90	0.84
	100	0	20.70	0.80

Tabelle 2 Messwerte aus [7] für die Energie und Intensität der $^1A \rightarrow {}^1B^0$-Bande der Polyene I, II und III in verschiedenen CS_2/C_6H_{14}-Gemischen. f'_M/f_M ist die auf den Wert in reinem C_6H_{14} bezogene Bandenintensität.

In Tabelle 2 sind die Messergebnisse für drei verschieden lange Polyene mit m = 7, 9 und 11 Doppelbindungen zusammengestellt (aus [7], Fig. 10).

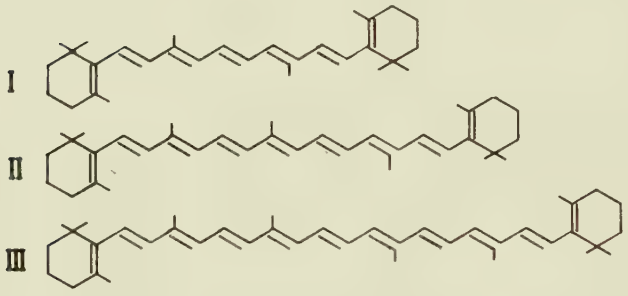


Fig. 10 Polyene mit m = 7, 9 und 11 Doppelbindungen

Die Energie E_M und die auf den Wert bei 0% CS_2 bezogene Intensität f'_M/f_M nimmt proportional zur CS_2-Konzentration für alle drei Testsubstanzen ab. Die relativen Veränderungen

$$\frac{\delta E_M}{E_M} = \frac{E_M(CS_2) - E_M(C_6H_{14})}{E_M(C_6H_{14})}$$

und

$$\frac{\delta f_M}{f_M} = \frac{f_M(CS_2) - f_M(C_6H_{14})}{f_M(C_6H_{14})}$$

welche in reinem Schwefelkohlenstoff gegenüber reinem Hexan auftreten, sind in Tabelle 3 angegeben. Will man nun testen, welche Werte die Gleichungen 3.11 und 3.12 voraussagen, so müssen zuerst geeignete Parameter ℓ und d gefunden werden, mit denen man einen das zu untersuchende Polyen umschliessenden Zylinder konstruieren kann (Fig. 11). Darin besteht eine gewisse Willkür, vor allem für den Radius d eines solchen Modellsystems. Die Länge ℓ ist nach 4.10 und 4.12 nicht sehr kritisch und kann durch den Ansatz

$$2\ell = (m + 1)\cdot a \qquad (7.1)$$

mit a als Länge einer Doppel- plus einer Einfachbindung

Substanz	$\delta E_M/E_M$ (%)	$\delta f_M/f_M$ (%)
I ($C_{30}H_{44}$)	-6.43	-23.
II ($C_{35}H_{50}$)	-8.52	-16.
III ($C_{40}H_{56}$)	-7.24	-20.

Tabelle 3 Gemessene relative Energie- und Intensitätsveränderung der Polyene I bis III beim Wechsel von Hexan auf Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel.

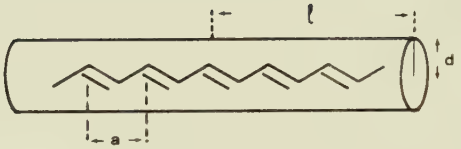


Fig. 11 Wahl der Zylindergeometrie.

(a = 2,86 Å) gut abgeschätzt werden. Leider besteht für eine entsprechende Abschätzung der Zylinderdicke praktisch kein Anhaltspunkt. Aus diesem Grunde wird es besser sein, den Radius aus einem Messwert in Tabelle 3 zu eichen, indem man beispielsweise $\delta E_M/E_M$ für ein spezielles Polyen in Gleichung 3.11 einsetzt. Nachträglich lässt sich mit dem bekannten d die Intensitätsabnahme δf_M dieses Polyens ausrechnen, und es ist anzunehmen, dass verschiedene Polyene mit dem selben d beschrieben werden dürfen.

Diese Eichung wurde für die Testsubstanz I ($C_{30}H_{45}$) ausgeführt (Tabelle 4). Die Variation von d verändert vor allem δE_M, die Intensität wird davon weniger stark betroffen. Der Wert d = 2,6 Å entspricht der gemessenen Energieverschiebung (6,3%) und der Intensitätsabnahme (23%) am besten.

Obwohl die Resultate in Tabelle 4 schon sehr ermutigend

Radius [Å]	$\delta E_M/E_M$ (%)	$\delta f_M/f_M$ (%)
d = 2.3	-7.9	-30.1
d = 2.6	-5.5	-25.5
d = 2.9	-3.9	-22.4

Tabelle 4 Nach 3.11 und 3.12 berechnete Energie- und Intensitätsabnahme für das C_{30}-Polyen. Die Länge des Modellzylinders beträgt ℓ = 11,5Å, der Radius d wurde zur Eichung variiert.

sind, ist es angebracht, das bisher verwendete Zylindermodell noch zu verfeinern und besser auf Polyene zuzuschneiden; nicht um eine zahlenmässige Verbesserung zu erzielen (was in Anbetracht der Willkür in der Wahl von ℓ und d kaum zu verantworten wäre), sondern lediglich die Konjugation der Doppelbindungen soll mitberücksichtigt werden. Bisher wurde die Anregung mit einem einzigen Uebergangsmoment $\vec{\mu}_M$ beschrieben, welches in der Zylindermitte lag. Dieses $\vec{\mu}_M$ soll nun auf die m Doppelbindungen eines Polyens verteilt werden. Da ein einfacher Zusammenhang zwischen m und dem Gesamtmoment $\vec{\mu}_M$ in Form der Gleichung

$$\mu_M = \eta \cdot \sqrt{m} \qquad \eta = 3{,}13 \text{ Debye} \qquad (7.2)$$

besteht [14], besitzt jede Doppelbindung das Moment $\mu_M = \frac{\eta}{\sqrt{m}}$ für alle Polyene. Um diese Verteilung von $\vec{\mu}_M$ in die Rechnung einzubeziehen, sind für alle m Doppelbindungen die Beiträge gemäss 3.11 resp. 3.12 aufzusummieren. Dazu werden aber Integrale I_1 und I_2 (3.9, 3.10) benötigt, in denen die Auslenkung p bezüglich der Zylindermitte berücksichtigt ist (Fig. 12).

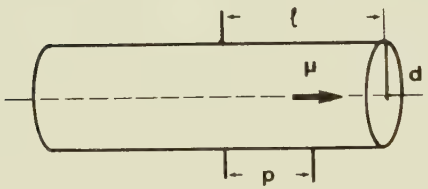


Fig. 12 Zylindermodell für einen verschobenen Dipol μ.

Man kann sie allerdings berechnen, ohne erneut integrieren zu müssen. Bezeichnet man nämlich mit $I_1(\ell,d)$ das Integral 4.3 als Funktion von ℓ und d und das entsprechende Integral bei verschobenem $\vec{\mu}$ mit $I_1(\ell,d,p)$, dann ist aus geometrischen Gründen die folgende Beziehung ersichtlich:

$$I_1(\ell,d,p) = \frac{I_1(\ell-p,d) + I_1(\ell+p,d)}{2} \qquad (7.2)$$

und entsprechend für I_2 .

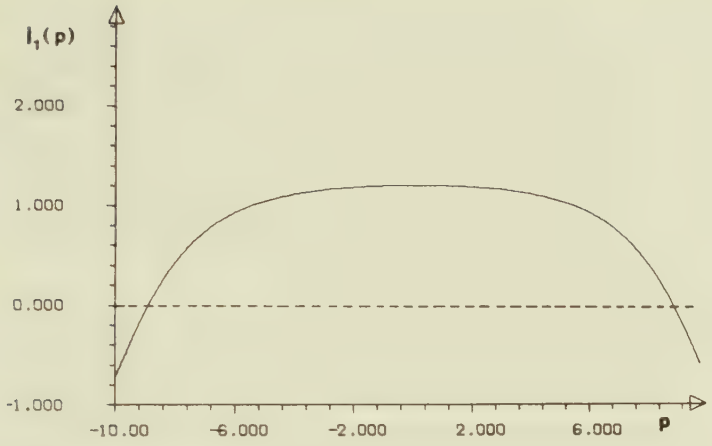


Fig. 13 Verlauf des Integrals $I_1(\ell,d,p)$ nach 7.2 für $\ell = 10$, $d = 3$ in Funktion der Auslenkung p.

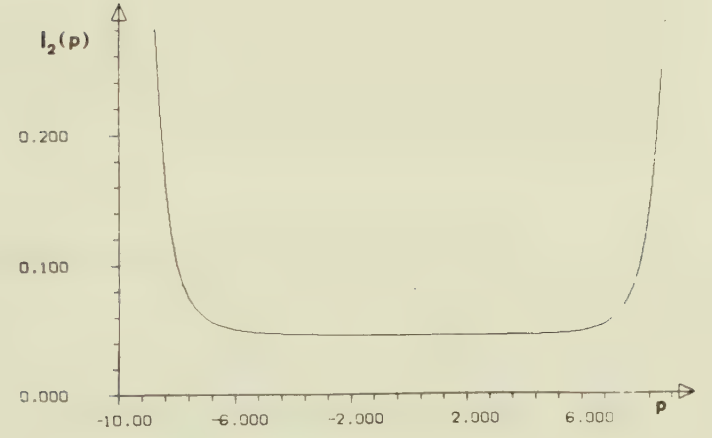


Fig. 14 Abhängigkeit des Integrals $I_2(\ell,d,p)$ nach 7.3 von dem Parameter p mit $\ell = 10$ und $d = 3$.

Figur 13 zeigt, dass $I_1(\ell,d,p)$ bei festem ℓ und d gegen die Zylinderenden hin das Vorzeichen wechselt und auf einen konstanten Wert absinkt, während aber $I_2(\ell,d,p)$ asymptotisch anwächst (Fig. 14). Davon werden vor allem die an den Enden liegenden Doppelbindungen des Polyenmodells betroffen.

Mit dem auf diese Weise erweiterten Zylindermodell wurden für vier Polyene (m = 5,7,9 und 11) die Energieverschiebung $\delta E_M/E_M$ und die Intensitätsabnahme $\delta f_M/f_M$ berechnet, welche in CS_2 als Lösungsmittel gegenüber der Gasphase auftreten (Tabelle 5). Die verwendeten Parameter E_M sind der Tabelle 2 entnommen, μ_M ist aus Gleichung 7.2 und ℓ nach Gleichung 7.1 bestimmt. Die Ergebnisse darf man direkt mit den Messwerten aus Tabelle 3 vergleichen, obwohl dort die Veränderung von E_M und f_M der in CS_2 gelösten Polyene angegeben ist, die gegenüber Hexan auftreten. Korrekterweise sollte man auch in der Rechnung die Differenz

$$\delta E_M = \delta E_M(\text{Gasphase}/CS_2) - \delta E_M(\text{Gasphase}/C_6H_{14})$$

und entsprechend für δf_M eine Differenz angeben, der Effekt in Hexan ist aber vermutlich klein. Dies ist schon auf Grund der Energiedifferenz $\Delta E = E_L - E_M$ anzunehmen, welche für Hexan wesentlich grösser ist.

Die in Tabelle 5 zusammengestellten Resultate sind für das einfache Modell zufriedenstellend. Neben der richtigen Grössenordnung werden auch gewisse qualitative Eigenschaften wiedergegeben. So ist $\delta f_M/f_M$ praktisch für alle Polyene gleich und daher unabhängig von m, $\delta E_M/E_M$ wächst mit steigendem m schwach an (allerdings nimmt E_M selbst ab, sodass δE_M etwa konstant bleibt). Die entsprechenden Messwerte streuen zwar stark, weitere Messungen in [7] be-

Substanz	m	E_M[eV]	μ_M[D]	ℓ[Å]	$\delta E_M/E_M$	$\delta f_M/f_M$	I_1	I_2
-	5	3.8	7.0	8.6	-4.1%	-23%	66	34
I	7	3.3	8.3	11.5	-5.2%	-23%	58	42
II	9	3.0	9.4	14.3	-6.5%	-24%	52	48
III	11	2.8	10.4	17.2	-7.9%	-25%	48	52

Tabelle 5 Berechnete relative Energie- und Intensitätsveränderung der Elektronenbande von vier Polyenen mit m = 5, 7, 9 und 11 Doppelbindungen. Die Energien E_M sind aus[14]. μ_M ist nach 7.2 berechnet, ℓ nach 7.1. Die beiden letzten Spalten geben die prozentualen Anteile an $\delta f_M/f_M$ wieder, welche von I_1 resp. I_2 abhängen.

stätigen aber diese Eigenschaften. Zusätzlich geht aus den Gleichungen 3.11 und 3.12 hervor, dass δE_M und δf_M proportional der Anzahl Lösungsmittelmoleküle pro Volumeneinheit ist, deshalb wird bei Lösungsmittelgemischen die Konzentration der stärker wirkenden Komponente als Proportionalitätsfaktor eingehen. Dieses Verhalten steht mit Tabelle 2 in guter Uebereinstimmung.

Beachtenswert an $\delta f_M/f_M$ ist, dass die Anteile von I_1 und I_2, welche die Beiträge aus erster und zweiter Ordnung beschreiben (vgl. 2.10), in allen vier Fällen etwa gleich gross sind.

Als Erweiterung zu früheren Arbeiten geben die Gleichungen 3.11 und 3.12 im Zylindermodell nicht nur das qualitative Verhalten der Lösungsmitteleinflüsse (Vorzeichen, Unabhängigkeit von m, Linearität in der Konzentration) richtig wieder, sondern auch die Grösse von δf_M und δE_M wird innerhalb vertretbarer Grenzen vorausgesagt.

8. LOESUNGSMITTELEFFEKTE AN POLYACETYLENEN

Ermutigt durch die guten Ergebnisse, welche sich mit dem Zylindermodell für Polyene erzielen liessen, wird in diesem Kapitel die Veränderung der UV-Spektren von Polyacetylenen in verschiedenen Schwefelkohlenstoff/Cyclohexan-Gemischen untersucht. Die Synthese dieser Verbindungen ist mit viel Aufwand verbunden, da aber Polyacetylene eine extrem grosse Absorption im UV besitzen ($^1\Sigma^+ \rightarrow {}^1\Sigma^+$-Uebergang), dürfen auch entsprechend starke Lösungsmitteleffekte erwartet werden. Ausserdem besitzen diese Moleküle kein Dipolmoment, und ihre Linearität bildet eine ideale Voraussetzung, um das Zylindermodell anzuwenden.

Da für die Messungen neben Cyclohexan wieder Schwefelkohlenstoff, auf Grund seiner ebenfalls starken Absorption, als Lösungsmittel verwendet wurde, ist man in der Wahl der Polyacetylene eingeschränkt, denn die zu untersuchende Absorptionsbande darf nicht von der Eigenabsorption des Lösungsmittels überdeckt werden.

Tetra- und Pentaacetylene erwiesen sich in dieser Hinsicht als geeignet. Ihre grössten Banden liegen alle innerhalb des "Fensters" im Schwefelkohlenstoff-Spektrum von 290nm bis 200nm (Fig. 15).

Die folgenden vier Polyacetylene wurden hergestellt (ihre

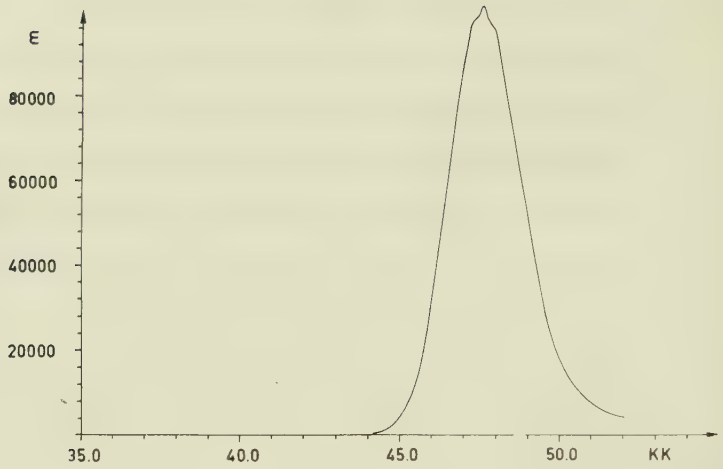


Fig. 15 Hauptabsorptionsbande des CS_2-Elektronenspektrums, gemessen in Cyclohexan.

Lage	E_M = 47.69kK
f-Wert	f_M = 0.558
Uebergangsmoment	μ_M = 4.99D

Die schwächere Bande bei 31,34kK ist im Spektrum nicht mehr sichtbar; sie kann für die Lösungsmittelwechselwirkung ausser Betracht gelassen werden. Ihr f-Wert beträgt nur 0,038.

Synthese ist im exp. Teil beschrieben).

Ditert.butyl-Pentaacetylen (DTBPA)

Dimethyl-Pentaacetylen (DMPA)

Ditert.butyl-Tetraacetylen (DTBTA)

Dimethyl-Tetraacetylen (DMTA)

Ihre Absorptionsspektren im UV sind für verschiedene Schwefelkohlenstoff/Cyclohexan-Gemische gemessen worden (siehe experimenteller Teil). Infolge der bei zunehmender Konzentration an Schwefelkohlenstoff auftretenden Bandenverbreiterung konnte nicht jedes Lösungsmittelmischverhältnis verwendet werden, sondern, abhängig von der gemessenen Verbindung, ergab sich eine obere Grenze für den CS_2-Anteil. Sie betrug für die beiden Pentaacetylene 50%, für DTBTA 20% und für DMTA 10%.

Die Wahl der Substanzen beruht unter anderem auf der Vermutung, dass die Endsubstituenden einen grossen Einfluss auf die Stärke der Lösungsmitteleffekte haben. Wie im letzten Kapitel gezeigt wurde (Fig. 13 und 14), sollte die Geometrie der Endgruppen, durch welche die Lösungsmittelmoleküle mehr oder weniger vom Molekülrumpf abgeschirmt werden, von besonderer Bedeutung sein. Es ist zu erwarten, dass Ditertiärbutyl- resp. Dimethylgruppen entsprechende Unterschiede deutlich erscheinen lassen.

In den Figuren 16 bis 19 sind die Spektren der vier Polyacetylene dargestellt, und in Tabelle 6 sind die wichtig-

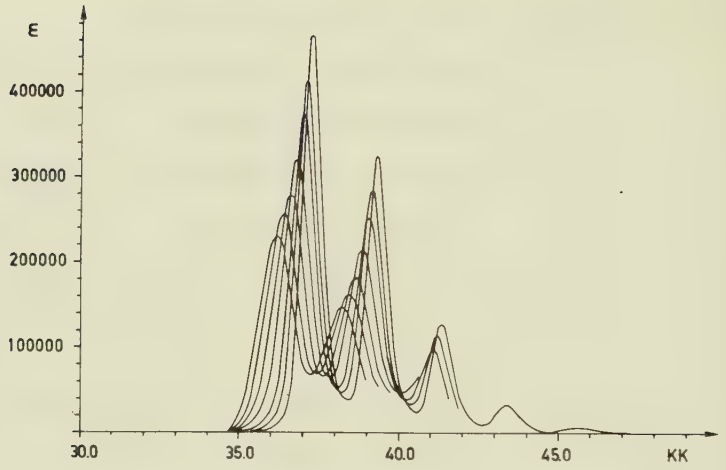


Fig. 16 UV-Spektren von Ditert.butylpentaacetylen in Cyclohexan/Schwefelkohlenstoff-Gemischen mit 0, 5, 10, 20, 30, 40 und 50% CS_2.

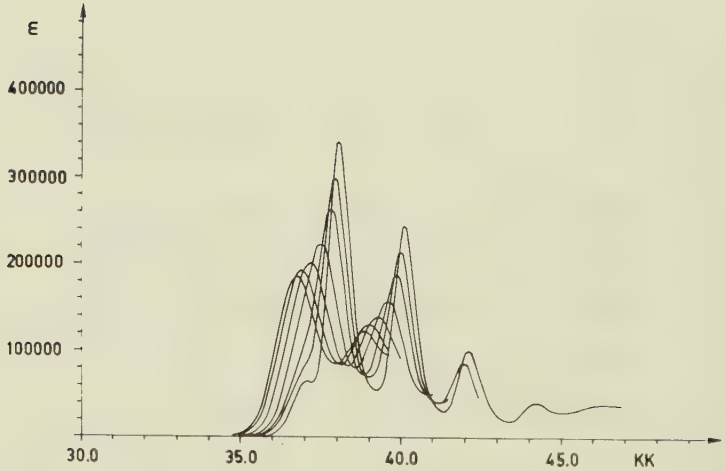


Fig. 17 UV-Spektren von Dimethylpentaacetylen in Cyclohexan/Schwefelkohlenstoff-Gemischen mit 0, 5, 10, 20, 30, 40 und 50% CS_2.

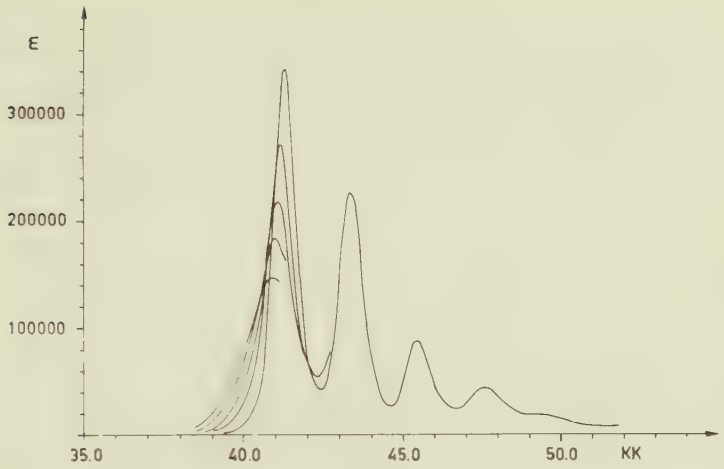


Fig. 18 UV-Spektren von Ditert.butyltetraacetylen in Cyclohexan/Schwefelkohlenstoff-Gemischen mit 0, 5, 10, 15 und 20% CS_2.

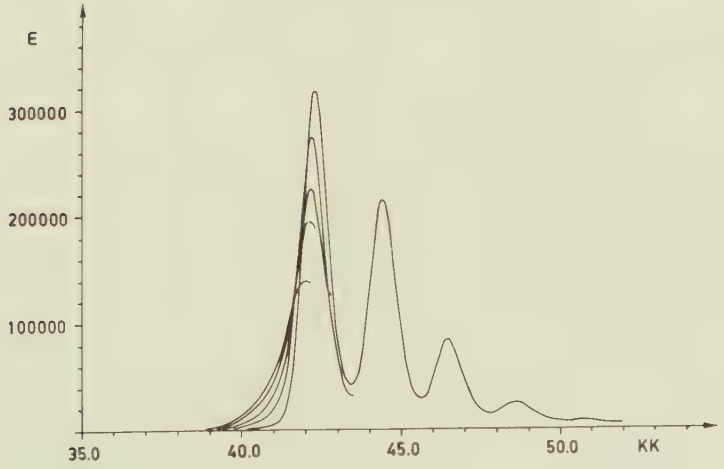


Fig. 19 UV-Spektren von Dimethyltetraacetylen in Cyclohexan/Schwefelkohlenstoff-Gemischen mit 0, 2.5, 5, 7.5 und 10% CS_2.

Substanz	%CS_2	ε_{max}	1. Bd. [kK]	2. Bd. [kK]	3. Bd. [kK]	f-Wert
DTBPA	0	465000	37.26	39.34	41.39	1.58
	5	461000	37.16	39.23	41.29	1.56
	10	373000	37.05	39.12	41.17	1.53
	20	319000	36.83	38.91		1.50
	30	281000	36.62	38.70		1.40
	40	259000	36.39	38.48		1.33
	50	233000	36.14	38.27		1.23
DMPA	0	351000	38.11	40.17	41.96	2.10
	5	307000	37.98	40.06	42.12	2.06
	10	271000	37.85	39.94		2.05
	20	229000	37.55	39.66		1.96
	30	207000	37.20	39.32		1.85
	40	198000	36.92	39.05		1.75
	50	191000	36.63	38.73		1.65
DTBTA	0	343000	41.29			1.49
	5	273000	41.20			
	10	218000				
	15	186000				
	20	145000				
DMTA	0	317000	42.32			1.35
	2.5	275000	42.26			
	5	226000				
	7.5	197000				
	10	142000				

Tabelle 6 Messergebnisse aus den Spektren der vier Polyacetylene in verschiedenen Cyclohexan/Schwefelkohlenstoff-Gemischen.

sten dazugehörigen Messdaten zusammengefasst. Alle Spektren zeigen eine charakteristische Vibrationsfeinstruktur, deren Aufspaltung von etwa 2000cm^{-1} der C ≡ C Stretch-Schwingung zugeschrieben wird [15].

Die Pentaacetylene erlauben wegen der energetisch günstigen Lage der Spektren (35 bis 45 kK) wesentlich mehr Aussagen über den Lösungsmitteleinfluss als die Tetraacetylene (40 bis 50 kK). Immerhin ist auch bei den Tetraacetylenen eine Energieverschiebung sichtbar; die Intensitätsveränderung kann nicht mehr aus den Spektren ermittelt werden, die im Verhältnis zum Variationsbereich der CS_2-Konzentration rapide Abnahme von ϵ_{max} lässt jedoch vermuten, dass die Intensität noch viel stärker abnimmt als bei den Pentaacetylenen (Tab. 6). Die Energieverschiebung kann in dem engen Konzentrationsbereich quantitativ nicht mehr erfasst werden.

In Figur 20 und 21 sind die Energieverschiebungen, gemessen an den Maxima der Vibrationbanden, von DTBPA und DMPA in Lösungen mit 0 bis 50% CS_2 aufgezeichnet. Die absolute Linearität der Verschiebung in der CS_2-Konzentration erlaubt eine Extrapolation auf die messtechnisch nicht zugänglichen Werte in reinem Schwefelkohlenstoff. Aus den Steigungen der Geraden und aus einem mittleren Wert E_M für die Gesamtbande kann man die relative Verschiebung $\delta E_M/E_M$ berechnen (Tab. 7). Der mittlere Wert E_M wurde aus zusammengehörigen Dimethyl- und Ditert.butylacetylenen bestimmt.

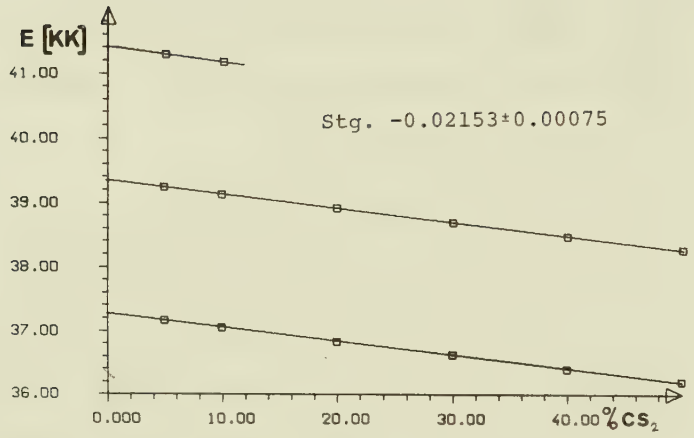


Fig. 20 Energieverschiebung der Vibrationsbanden von DTBPA in Funktion der CS_2-Konzentration des CS_2/C_6H_{12}-Lösungsmittelgemisches.

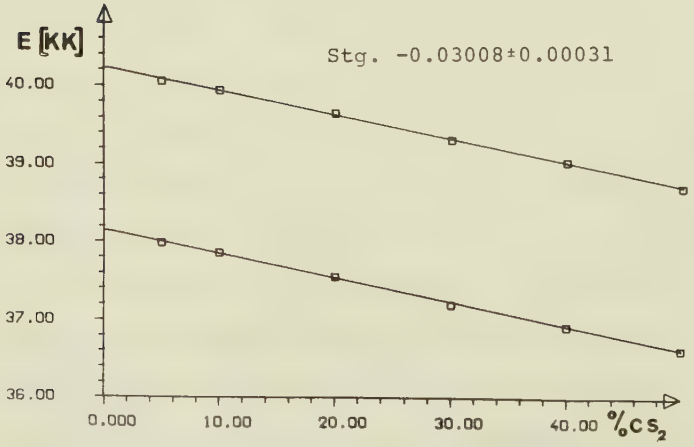


Fig. 21 Energieverschiebung der Vibrationsbanden von DMPA in Funktion der CS_2-Konzentration des CS_2/C_6H_{12}-Lösungsmittelgemisches.

Die Unterschiede in $\delta E_M/E_M$ zwischen DTBPA und DMPA zeigen, dass der geometrische Einfluss der Endgruppen die Energieverschiebung etwa um 30% verändert, während die Intensitätsabnahme gleich bleibt.

Substanz	E_M[eV]	$\delta E_M/E_M$	f_M	μ_M[D]	$\delta f_M/f_M$
DTBPA	4.8	-5.6%	1.58	9.5	-40%
DMPA		-7.8%	2.10	10.7	-41%

Tabelle 7 Gemessene relative Energieverschiebung und Intensitätsabnahme der Elektronenbande der beiden Pentaacetylene beim Wechsel des Lösungsmittels von Cyclohexan auf Schwefelkohlenstoff (auf 100% CS_2 extrapoliert).

E_M : mittlere Bandenlage

f_M : in Cyclohexan gemessener f-Wert der Bande

μ_M : aus f_M berechnetes Uebergangsmoment nach Gl. 2.10

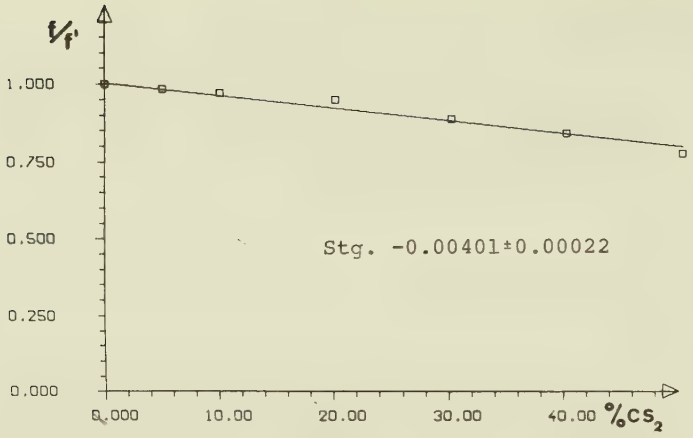


Fig. 22 Intensitätsabnahme der Elektronenbande von DTBPA in Funktion des CS_2-Konzentration, normiert auf die Intensität in reinem Cyclohexan.

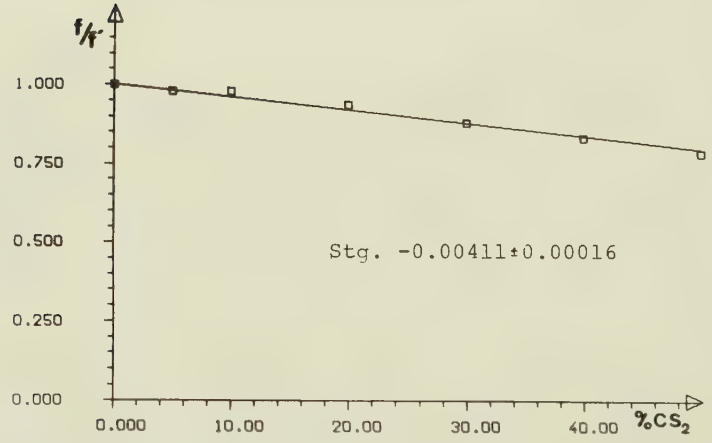


Fig. 23 Intensitätsabnahme der Elektronenbande von DMPA in Funktion der CS -Konzentration, normiert auf die Intensität in reinem Cyclohexan.

Auch die Intensität nimmt linear in der CS_2-Konzentration ab. Die Figuren 22 und 23 zeigen zwar, dass die Werte stärker streuen als die entsprechenden der Energieverschiebung. Dies wird aber in erster Linie ein Ausdruck des Verfahrens sein, mit welchem die f-Werte aus den Spektren berechnet wurden. Für niedrige Konzentrationen (0, 5, 10%) konnten drei Vibrationsbanden mitberücksichtigt werden, für höhere nur noch zwei. Die Integration erstreckte sich jeweils über den vollen in Fig. 16 und 17 gezeichneten Bereich. In Tabelle 7 sind die auf 100% CS_2 extrapolierten Intensitätsabnahmen $\delta f_M/f_M$ angegeben.

Als Erweiterung zu den Messungen in Cyclohexan/Schwefelkohlenstoff-Gemischen ist DMPA auch in Pentan und Pentan/Schwefelkohlenstoff-Gemischen gemessen worden (Tab. 8). Die Figuren 24 und 26 lassen erkennen, dass die Lage und Intensität noch stärker verschoben wird als mit Cyclohexan. Dies ist ein Indiz dafür, dass auch die schwächer wirkende Komponente des Lösungsmittelgemisches einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Lösungsmitteleffekte ausübt. Da die Differenz $\delta E_M(CS_2) - \delta E_M(\text{Pentan})$ grösser ist als $\delta E_M(CS_2) - \delta E_M(\text{Cyclohexan})$ ist der korrigierende

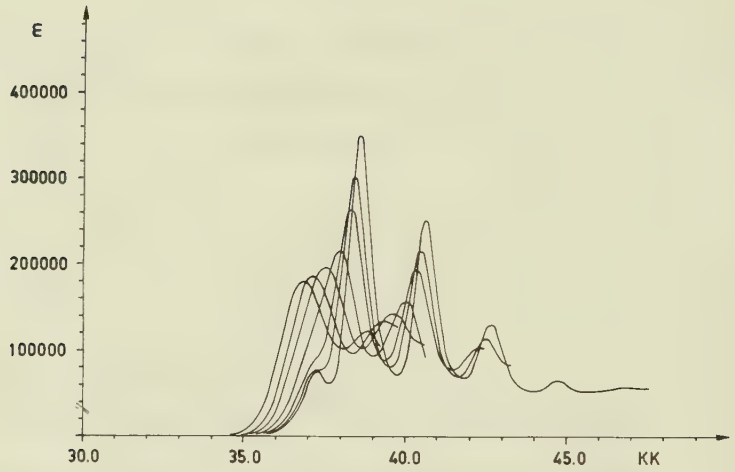


Fig. 24 UV-Spektren von DMPA in Pentan/Schwefelkohlenstoff-Gemischen mit 0, 5, 10, 20, 30, 40 und 50% CS_2.

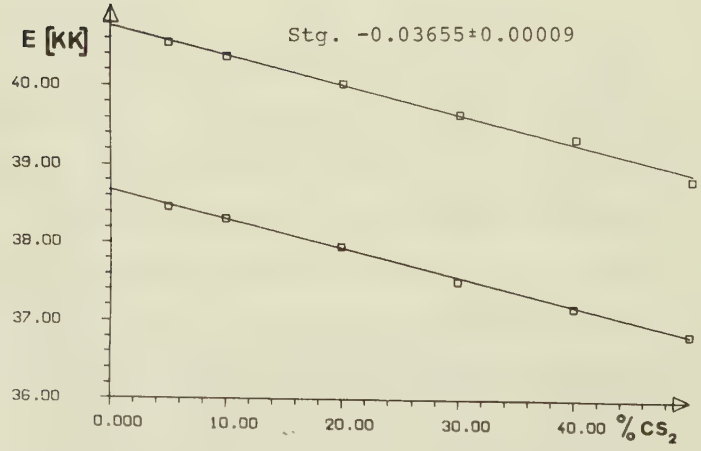


Fig. 25 Energieverschiebung der Vibrationsbanden von DMPA in Funktion der CS_2-Konzentration des CS_2/Pentan-Lösungsmittelgemisches.

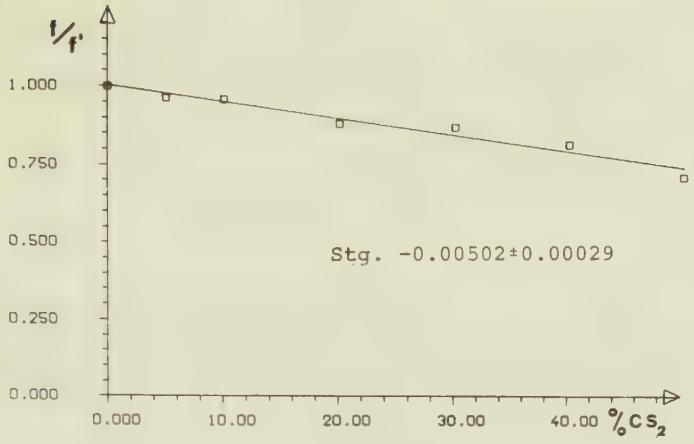


Fig. 26 Intensitätsabnahme der Elektronenbande von DMPA in CS_2/Pentan-Gemischen.

Vol.% CS	E_M kK 1.Bd.	E_M kK 2.Bd.	f-Wert
0	38.64	40.71	2.10
5	38.46	40.54	2.02
10	38.31	40.38	2.01
20	37.97	40.04	1.86
30	37.52	39.67	1.84
40	37.20	39.37	1.73
50	36.85	38.85	1.51

Tabelle 8 Energie- und Intensitätsveränderung der Elektronenbande von DMPA in Pentan/CS_2-Gemischen.

Bei Extrapolation auf 100% CS_2 erhält man

$\delta E_M/E_M$ = 9,4% $\delta f_M/f_M$ = 50%

Beitrag δE_M(Pentan) kleiner als δE_M(Cyclohexan); entsprechendes gilt für δf_M.

Zusammenfassend können aus den Messungen an den Polyacetylenen folgende Schlüsse über die Lösungsmittelwechselwirkungen gezogen werden:

1) Die Effekte sind stärker als bei den Polyenen,*) trotz den vergleichbaren Uebergangsmomenten (Tab. 7

2) Die Bandenlage wird bathochrom verschoben, und die Intensität nimmt ab, beides proportional zur CS_2-Konzentration des Lösungsmittelgemisches.

3) Die Stärke der Energieverschiebung hängt entschieden von der Wahl der Endsubstituenden ab. Methylgruppen verursachen einen grösseren Effekt als Tert.butylgruppen. Die Intensitätsabnahme wird

---

*) Die relative Energieverschiebung $\delta E_M/E_M$ ist zwar etwa gleich gross wie für die Polyene, da aber E_M für Polyacetylene viel höher liegt, ist der Effekt doch deutlich stärker.

davon nicht betroffen.

4) Der Einfluss der schwächer wirkenden Lösungsmittelkomponente (Cyclohexan resp. Pentan) ist nicht vernachlässigbar. Cyclohexan wirkt stärker als Pentan.

In ähnlicher Weise wie bei den Polyenen kann auch hier untersucht werden, wie weit sich diese Erscheinungen mit Hilfe des Zylindermodells deuten lassen. Zunächst ist es möglich, die vier Punkte qualitativ an Hand der Gleichungen 3.11 und 3.12 zu besprechen.

1) Die Tatsache, dass an Polyacetylenen ein grösseres δE_M resp. δf_M auftritt als an Poyenen, erscheint verständlich, wenn man die Energiedifferenz $\Delta E = E_L - E_M$ in beiden Fällen vergleicht. Mit $E_L(CS_2) = 47{,}7kK$ wird ΔE(Polyacetylen) etwa halb so gross wie ΔE(Polyen), was die Effekte verdoppelt.

2) Die Linearität mit der CS_2-Konzentration wurde schon in Kapitel 7 besprochen.

3) Die Unterschiede zwischen Methyl- und Tert.butyl-Endgruppen werden über die Geometrie des Modellzylinders in die Rechnung einbezogen. Dies kann geschehen, indem man analog zu Gl. 7.1 die Zylinderlänge ℓ durch

$$2\ell = (m+1)b \qquad (8.1)$$

$$2\ell = (m+2)b \qquad (8.2)$$

mit b = 2.8Å und m = Anzahl Dreifachbindungen, definiert. Für Dimethylacetylene wird die Länge nach 8.1 eingesetzt, für Ditert.butylacetylene aber nach 8.2, sodass der Modellzylinder die äussersten Dreifachbindungen weiter überragt (Fig. 27). Dies kann man als stärkere Abschirmung

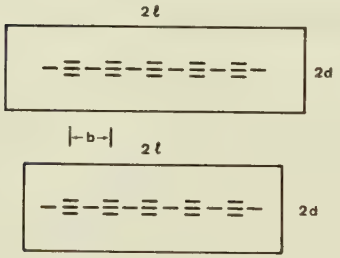


Fig. 27 Wahl der Zylinderabmessung für Polyacetylene mit Tert.butyl resp. Methyl Endgruppen

der Lösungsmittelmoleküle werten. Aus den Figuren 13 und 14 ist ersichtlich, dass ein solches Vorgehen die Verschiebung δE_M, welche nur von I_2 abhängt, wohl verändern kann. Ebenso ist es denkbar, dass die Intensitätsabnahme, zu welcher I_1 und I_2 beitragen, konstant bleibt; denn eine Verstärkung von I_2 ist gleichzeitig mit einer Abschwächung von I_1 verbunden und umgekehrt.

4) Es wäre im Rahmen des Modells unverantwortlich, auch noch den Einfluss der schwächer wirkenden Lösungsmittelkomponente quantitativ berücksichtigen zu wollen. Qualitativ lassen sich aber die Unterschiede in $\delta E_M/E_M$ und $\delta f_M/f_M$ beim Wechsel von Cyclohexan auf Pentan durchaus verstehen. Die vom Lösungsmittel abhängenden Parameter in 3.11 und 3.12 sind neben dem reziproken Molvolumen s_L/M_L die Energie E_L und das Quadrat des Uebergangsmomentes μ_L. Eine Abschätzung dieser Grössen durch die Polarisierbarkeit α resp. die Absorptionskante E_a im fernen UV ist aufschlussreich. Für Cyclohexan wirken die Werte α = 10,9A und E_a = 55 kK gegen die entsprechenden von Pentan (α = 9,9A , E_a = 59 kK) [16,17] beide vergrössernd, ebenso das reziproke Molvolumen.

Zur Berechnung von δE_M und δf_M muss wiederum eine geeignete Abschätzung für den Radius d des Modellzylinders gefunden werden. Bei der Eichung dieser Grösse an Hand des experimentellen Wertes von DTBPA zeigt es sich, dass d = 3,2Å die Verhältnisse befriedigend wiedergibt. Erstaunlicherweise ist der Wert grösser als der entsprechende für Polyene. Eine Uebersicht über die berechneten relativen Veränderungen der Energie und der Intensität, welche in CS_2 gegenüber der Gasphase auftreten, ist in

Substanz	E_M[eV]	μ_M[D]	m	ℓ[A]	$\delta E_M/E_M$	$\delta f_M/f_M$
DTBPA	4.8	10.0	5	9.8	-6.6%	-53%
DMPA				8.4	-7.7%	-53%
DTBTA	5.3	8.5	4	8.4	-7.7%	-90%
DMTA				7.0	-9.2%	-90%

Tabelle 9 Störungstheoretisch berechnete relative Energieverschiebung und Intensitätsabnahme der Elektronenbanden der vier Polyacetylene in CS_2 gegenüber der Gasphase. Die verwendeten Grössen sind:

E_M : mittlere Bandenlage
μ_M : mittleres Uebergangsmoment (aus f-Wert)
m : Anzahl Dreifachbindungen
ℓ : halbe Länge des Modellzylinders, berechnet nach 8.1 resp. 8.2
Der Zylinderradius beträgt d = 3,2Å.

Tabelle 9 für alle vier Polyacetylene gegeben. Daraus wird deutlich, dass das Zylindermodell auch an diesen Beispielen zu einer vernünftigen Abschätzung der Lösungsmitteleffekte führt.

9. EXPERIMENTELLER TEIL

a) Synthesen der Polyacetylene

Die vier gemessenen Polyacetylene wurden vorschriftsgemäss hergestellt. Auf gewisse Modifikationen wird bei den einzelnen Verbindungen näher eingegangen.

1) Di-methyl-tetraacetylen [18,19,20] ist durch oxidative Kupplung von Methyl-di-acetylen [21] hergestellt worden.*) Das Rohprodukt (Ausbeute 70%) wurde zweimal über Phosphorpentoxid sublimiert, bei 50 °C/ 10^{-5} Torr, unter Lichtausschluss und Kühlung der Vorlage in flüssigem Stickstoff. Dies ergab einen farblosen, feinkristallinen Niederschlag aus spektroskopisch reinem Di-methyl-tetraacetylen.

2) Di-tert.-butyl-tetraacetylen [22] wurde durch oxidative Kupplung von Tert.-butyl-diacetylen [22] wie unter 1) nach Bohlmann hergestellt. Umkristallisieren

---

*) Herrn Prof. F. Bohlmann, freie Universität Berlin, möchten wir an dieser Stelle herzlich danken für wertvolle Hinweise bei der Herstellung

aus Methanol und zweimalige Sublimation bei 70°C / 10^{-3} Torr lieferte farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 99,5 -100°C.

3) Di-methyl-pentaacetylen [23]. Als Ausgangssubstanz diente 4,9-Dihydroxi-dodeka-(2,5,7,10)-tetrain.*) Diese Substanz wurde in das entsprechende 4,9-Dichlor-dodeka-(2,5,7,10)-tetrain mit Hilfe von Thionylchlorid übergeführt. Das Rohprodukt ist säulenchromatographisch gereinigt und durch Behandlung mit Lithiumamid in Dimethyl-pentaacetylen übergeführt worden. Chromatographische Reinigung ergab ein Eluat (Cyclohexan) ohne nennenswerte Verunreinigung, welches für die UV-Messungen in Cyclohexan verwendet wurde. Entsprechend ist bei einer zweiten Synthese das Endprodukt mit Pentan eluiert und gemessen worden.

4) Di-tert.-butyl-pentaacetylen verdanken wir Prof. Bohlmann. Resublimation bei 70 C°/10^{-3} Torr ergab schwach gelbliche Kristalle von spektroskopischer Reinheit.

---

*) Herrn Prof. F. Bohlmann danken wir vielmals für die Ueberlassung dieser Ausgangssubstanz.

b) UV-Messungen

Messaperatur Die Messungen wurden auf einem Cary-Recording-Spektrometer (Modell 14) durchgeführt mit 0,1mm und 1mm Quarzglasküvetten. Wegen der geringeren Genauigkeit der 0,1mm Küvetten war eine exakte Eichung der Schichtdicke notwendig.
Bei Messungen unter 220nm wurde das Küvettengehäuse mit Stickstoff gespült. Die optische Dichte 0.00 ist bei 400nm eingestellt worden, und die Spaltbreite war meist unter 0,2mm.

Herstellen der Lösungen Cyclohexan, Pentan und Schwefelkohlenstoff in spektroskopischer Reinheit lieferte die Firma E. Merck, Darmstadt.
Für die Referenz und Sample-Messküvetten wurde nicht dasselbe Lösungsmittelgemisch verwendet, aber beide Gemische sind nach derselben Vorschrift hergestellt worden. Die Substanzen 1, 2 und 4 wurden unter Stickstoff in Wägeschiffchen überführt und gewogen. Als Test zur Reproduzierbarkeit sind alle Messungen mehrmals wiederholt worden (3 Einwaagen für Subst. 1, je 2 Einwaagen für Subst. 2 und 4).
Di-methyl-pentaacetylen liess sich nur als Eluat verwenden, eine Eichung der optischen Dichte erfolgte an Hand von Literaturwerten [22] .

10. MATHEMATISCHER ANHANG I

a) Berechnung der Winkelfunktion $g(\theta,\phi,\alpha,\beta)$ in 1.2

Die Winkelfunktion $g(\theta,\phi,\alpha,\beta)$ geht aus der Wechselwirkung zweier Dipole $\vec{\mu}_M$ und $\vec{\mu}_L$ hervor.

$$\kappa_L = \frac{\{\vec{\mu}_M \cdot \vec{\mu}_L\}\, r_L^2 - 3\{\vec{\mu}_M \cdot \vec{r}_L\}\{\vec{\mu}_L \cdot \vec{r}_L\}}{r_L^5} \qquad \text{(A1.1)}$$

Im Koordinatensystem von Figur 1 lauten die Vektoren $\vec{\mu}_M$, $\vec{\mu}_L$ und $\vec{r}_L$:

$$\vec{\mu}_M = \mu_M\{0,\ 0,\ 1\}$$

$$\vec{\mu}_L = \mu_L\{\sin\alpha\cos\beta,\ \sin\alpha\sin\beta,\ \cos\alpha\}$$

$$\vec{r}_L = r_L\{\sin\theta\cos\phi,\ \sin\theta\sin\phi,\ \cos\theta\}$$

Damit ist der winkelabhängige Teil von A1.1 bestimmt.

$$g(\theta,\phi,\alpha,\beta) = \cos\alpha - 3\cos\theta\,(\cos\theta\cos\alpha + \sin\theta\sin\alpha\cos(\phi-\beta)$$

(A1.2)

---

b) Mittelung über alle Orientierunge von $\vec{\mu}_L$

Die in 1.4 resp. 3.3 durchgeführte Mittelung über

alle (gleichwahrscheinlichen) Orientierungen von $\vec{\mu}_L$ betrifft die folgenden Ausdrücke:

$\overline{\kappa_L^2}$	in 1.3
$\overline{\lambda\mu_2}$ und $\overline{\lambda^2\mu_1}$	in 2.9
$\overline{\lambda\{\vec{\mu}_1\ \vec{\mu}_2\}}$ und $\overline{\lambda^2}$	in 2.11

Im Koordinatensystem von Figur 1 führt dies auf die zwei Integrale

$$\overline{g(\theta,\phi,\alpha,\beta)\ \cos\alpha} = \frac{1}{4\pi}\int_\Omega g\ \cos\alpha\ d\Omega$$

$$\overline{g^2(\theta,\phi,\alpha,\beta)} = \frac{1}{4\pi}\int_\Omega g^2\ d\Omega$$

welche mit g aus A1.2 und $d\Omega = \sin\alpha\ d\alpha\ d\beta$ gegeben sind. Aus den Beziehungen

$$\int_\Omega \cos^2\alpha\ \sin\alpha\ d\alpha d\beta = \int_\Omega \sin^3\alpha\ \cos^2(\phi-\beta)\ d\alpha d\beta = \frac{4\pi}{3}$$

erhält man

$$\overline{g(\theta,\phi,\alpha,\beta)\cos\alpha} = \frac{1}{3} - \cos^2\theta$$

$$\overline{g^2(\theta,\phi,\alpha,\beta)} = \frac{1}{3} + \cos^2\theta$$

11. MATHEMATISCHER ANHANG II

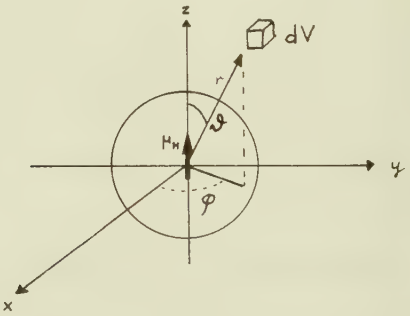
Die Mittelung über alle Anordnungen der Lösungsmittelmoleküle um ein gelöstes Molekül wird näherungsweise durch die Integrale I_1 und I_2 ausgeführt (3.9, 3.10).

$$I_1 = \int_V \frac{\frac{1}{3} - \cos^2\theta}{r^3}\, dV \,, \qquad I_2 = \int_V \frac{\frac{1}{3} + \cos^2\theta}{r^6}\, dV$$

V ist das Volumen ausserhalb des gelösten Moleküls.

a) Kugelmodell

$$dV = 2\pi r^2 dr \sin\theta\, d\theta$$

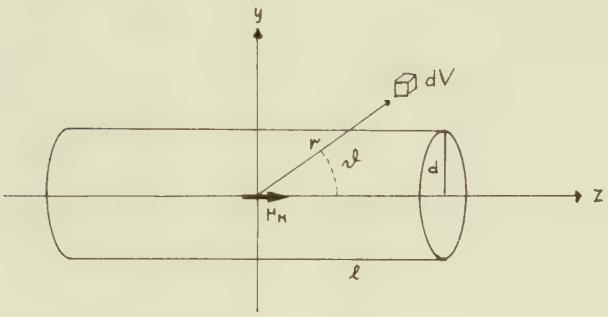


$$I_1 = 2\pi \int_{r=R}^{\infty} \frac{1}{r}\, dr \cdot \int_{\theta=0}^{\pi} (\tfrac{1}{3} - \cos^2\theta) \sin\theta\, d\theta = 0 \qquad (A2.1)$$

$$I_2 = 2\pi \int_{r=R}^{\infty} \frac{1}{r^4} dr \left(\frac{1}{3} \int_{\theta=0}^{\pi} \sin\theta\, d\theta + \int_{\theta=0}^{\pi} \cos^2\theta \sin\theta\, d\theta \right)$$

$$= \frac{8\pi}{9} \frac{1}{R^3}$$

b) Zylindermodell ($\vec{\mu}_M$ in z-Achse)



In Zylinderkoordinaten gilt bei Rotationssymmetrie

$$dV = 2\pi y \, dy \, dz$$

$$r^2 = y^2+z^2$$

$$\cos\theta = \frac{z}{r}$$

Der Integrand von I_1 erhält dadurch die folgende Gestalt

$$f_1(y,z) = \frac{\frac{1}{3}\, y}{(y^2+z^2)^{3/2}} - \frac{z^2 y}{(y^2+z^2)^{5/2}}$$

und I_1 selbst

$$I_1 = 2\pi \int_{V'} f_1(y,z) \, dy \, dz$$

(V' = y,z-Ebene ausserhalb Zylinderquerschnitt)

Da nach A2.1 der Beitrag zu I_1 ausserhalb einer Kugel

um $\vec{\mu}_M$ verschwindet, genügt als Integrationsvolumen der Raumteil zwischen dem Zylinder und der kleinsten ihn umfassenden Kugel (Radius $R = \sqrt{\ell^2+d^2}$, in der y,z-Ebene Kreis mit Radius R).

$$I_1 = 4\pi\left\{ \int_{z=0}^{\ell} \int_{y=d}^{\sqrt{\ell^2+d^2-z^2}} f_1(y,z)\,dydz + \int_{z=\ell}^{\sqrt{\ell^2+d^2}} \int_{y=0}^{\sqrt{\ell^2+d^2-z^2}} f_1(y,z)\,dydz \right\}$$

Die Integrale werden am rationellsten berechnet, wenn man zuerst die Funktion

$$F_1(y_1,y_2,z) = \int_{y=y_1}^{y_2} f_1(y,z)\,dy$$

bildet. Aus ihr folgt dann

$$I_1 = 4\pi\left\{ \int_{z=0}^{\ell} F_1(d,\sqrt{\ell^2+d^2-z^2},z)\,dz + \int_{z=\ell}^{\sqrt{\ell^2+d^2}} F_1(0,\sqrt{\ell^2+d^2-z^2},z)\,dz \right\}$$

$$F_1(y_1,y_2,z) = -\frac{1}{3}\left\{ \frac{1}{(y_2^2+z^2)^{1/2}} - \frac{z^2}{(y_2^2+z^2)^{3/2}} - \frac{1}{(y_1^2+z^2)^{1/2}} + \frac{z^2}{(y_1^2+z^2)^{3/2}} \right\}$$

Weiter lässt sich die Beziehung

$$\int \frac{z^2\,dz}{(y^2+z^2)^{3/2}} = \int \frac{dz}{(y^2+z^2)^{1/2}} - \frac{z}{(y^2+z^2)^{1/2}}$$

verwenden, mit welcher I_1 gegeben ist.

$$I_1 = \frac{4\pi}{3}\left(\frac{\ell}{(\ell^2+d^2)^{1/2}} - \frac{2}{3}\right)$$

Die Berechnung von I_2 kann in analoger Weise schrittweise vollführt werden. Der Integrand lautet nun

$$f_2(y,z) = \frac{\frac{1}{3}\,y}{(y^2+z^2)^3} + \frac{z^2\,y}{(y^2+z^2)^4}$$

sodass I_2 als

$$I_2 = 2\pi \int_{V'} f_2(y,z)\,dy\,dz$$

geschrieben werden darf. Die Integration erstreckt sich hier über die ganze Ebene V'. Mit der Funktion

$$F_2(y_1,y_2,z) = \int_{y=y_1}^{y_2} f_2(y,z)\,dy$$

erhält man

$$I_2 = 4\pi \int_{z=0}^{\infty} F_2(d,y_2\to\infty,z)dz + \int_{z=\ell}^{\infty} F_2(0,d,z)dz$$

Die Substition $x=y^2+z^2$ führt auf

$$F_2(y_1,y_2,z) = \frac{1}{2} \int_{x=y_1^2+z^2}^{y_2^2+z^2} \left(\frac{1}{3x^3} + \frac{z^2}{x^4} \right) dx$$

$$= \frac{1}{6} \left\{ \frac{\frac{1}{2}}{(y_1^2+z^2)^2} + \frac{z^2}{(y_1^2+z^2)^3} - \frac{\frac{1}{2}}{(y_2^2+z^2)^2} - \frac{z^2}{(y_2^2+z^2)^3} \right\}$$

Daraus folgt

$$I_2 = \frac{2\pi}{3} \int_{z=0}^{\ell} \left(\frac{\frac{1}{2}}{(d^2+z^2)^2} + \frac{z^2}{(d^2+z^2)^2} \right) dz + \int_{z=\ell}^{\infty} \frac{\frac{2}{3}}{z^4} dz$$

Die Lösung findet man mit Hilfe der Standardintegrale

$$\int \frac{dz}{(d^2+z^2)^2} = \frac{1}{2d^2} \left\{ \frac{z}{d^2+z^2} + \frac{1}{d} \operatorname{arctg} \frac{z}{d} \right\} + C$$

$$\int \frac{z^2 dz}{(d^2+z^2)^3} = \frac{1}{4} \int \frac{dz}{(d^2+z^2)^2} - \frac{1}{4} \frac{z}{(d^2+z^2)^2}$$

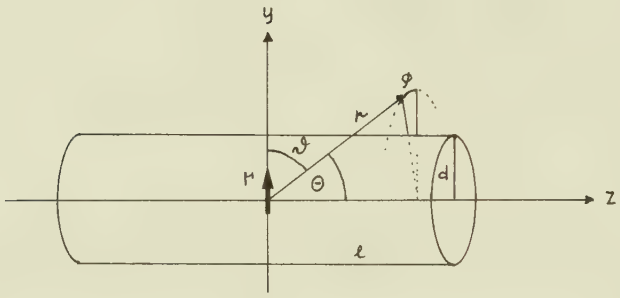
$$I_2 = \frac{2\pi}{3}\left\{ \int_{z=0}^{\ell} \frac{\frac{3}{4}\,dz}{(d^2+z^2)^2} + \int_{z=\ell}^{\infty} \frac{\frac{3}{4}\,dz}{z^4} - \frac{1}{4}\,\frac{z}{(d^2+z^2)^2}\Bigg|_0^{\ell} \right\}$$

$$= \frac{2\pi}{3}\left\{ \frac{3}{4}\,\frac{1}{2d^2}\left(\frac{z}{d^2+z^2} + \frac{1}{d}\,\text{arctg}\,\frac{z}{d}\right) - \frac{1}{4}\,\frac{z}{(d^2+z^2)^2}\Bigg|_0^{\ell} + \frac{1}{2\ell^3} \right\}$$

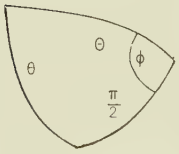
$$= \frac{2\pi}{3}\left\{ \frac{3}{8d^2}\left(\frac{\ell}{\ell^2+d^2} + \frac{1}{d}\,\text{arctg}\,\frac{\ell}{d}\right) + \frac{1}{2\ell^3} - \frac{1}{4}\,\frac{\ell}{(\ell^2+d^2)^2} \right\}$$

$$= \pi\left\{ \frac{1}{3\ell^3} + \frac{\ell}{4d^2(\ell^2+d^2)} - \frac{\ell}{6(\ell^2+d^2)^2} + \frac{1}{4d^3}\,\text{arctg}\,\frac{\ell}{d} \right\}$$

c) Zylindermodell ($\vec{\mu}_M$ senkrecht zur z-Achse)



Der Integrand für I_1 und I_2 ist nicht mehr rotationssymmetrisch um die z-Achse. Mit Hilfe der sphärischen Trigonometrie findet man die Beziehung



$$\cos\theta = \cos\Theta \cos\tfrac{\pi}{2} + \sin\Theta \sin\tfrac{\pi}{2} \cos\phi$$

$$= \sin\Theta \cos\phi$$

In Zylinderkoordinaten y, z und ϕ erhält man

$$dV = y \, dy \, dz \, d\phi$$

$$r^2 = y^2+z^2$$

$$\cos\theta = y/r \cdot\cos\phi$$

Zuerst wird über den Winkel ϕ integriert

$$I_1 = \int_{V'} \int_{\phi=0}^{2\pi} \left\{ \frac{\frac{1}{3}\, y}{(y^2+z^2)^{3/2}} - \frac{y^3\cos^2\phi}{(y^2+z^2)^{5/2}} \right\} d\phi \, dy \, dz$$

$$= 2\pi \int_{V'} \left\{ \frac{\frac{1}{3}\, y}{(y^2+z^2)^{3/2}} - \frac{\frac{1}{2}\, y^3}{(y^2+z^2)^{5/2}} \right\} dydz = 2\pi \int_{V'} f_1'(y,z)\, dydz$$

Bildet man wie im Fall b) die Funktion

$$F_1'(y_1,y_2,z) = \int_{y=y_1}^{y_2} f_1'(y,z)\, dy$$

so kann die Rechnung analog durchgeführt werden. Aus der Substitution $x=y^2+z^2$ folgt

$$F_1'(y_1,y_2,z) = \int_{x=y_1^2+z^2}^{y_2^2+z^2} \left\{ \frac{\frac{1}{6}\, dx}{x^{3/2}} - \frac{\frac{1}{4}(x-z^2)}{x^{5/2}} \right\} dx$$

$$= \frac{1}{6} \left\{ \frac{1}{(y_2^2+z^2)^{1/2}} - \frac{z^2}{(y_2^2+z^2)^{3/2}} - \frac{1}{(y_1^2+z^2)^{1/2}} + \frac{z^2}{(y_1^2+z^2)^{3/2}} \right\}$$

Dies ist gerade die Hälfte der entsprechenden Funktion in b) mit umgekehrtem Vorzeichen, daher lautet I_1

$$I_1 = -\frac{2\pi}{3} \left(\frac{\ell}{(\ell^2+d^2)^{1/2}} - \frac{2}{3} \right)$$

Auch I_2 lässt sich durch einen Vergleich mit b) bestimmen. Die Funktionen f_2' und F_2' lauten

$$f_2'(y,z) = \frac{\frac{1}{3}\,y}{(y^2+z^2)^3} + \frac{\frac{1}{2}\,y^3}{(y^2+z^2)^4}$$

$$F_2'(y_1,y_2,z) = \frac{1}{2} \int_{x=y_1^2+z^2}^{y_2^2+z^2} \left(\frac{1}{3x^3} + \frac{x-z^2}{2x^4} \right) dx$$

$$= \frac{1}{12} \left\{ \frac{\frac{5}{2}}{(y_1^2+z^2)^2} - \frac{z^2}{(y_1^2+z^2)^3} - \frac{\frac{5}{2}}{(y_2^2+z^2)^2} + \frac{z^2}{(y_2^2+z^2)^3} \right\}$$

$$I_2 = \frac{1}{3} \int_{z=0} \left(\frac{\frac{5}{2}}{(d^2+z^2)^2} - \frac{z^2}{(d^2+z^2)^3} \right) dz$$

$$+ \int_{z=\ell}^{\infty} \left(\frac{\frac{5}{2}}{z^4} - \frac{z^2}{z^6} - \frac{\frac{5}{2}}{(d^2+z^2)^2} + \frac{z^2}{(d^2+z^2)^3} \right) dz$$

$$= \frac{\pi}{4} \left\{ \frac{1}{3\ell^3} + \frac{3\ell}{2d^2(\ell^2+d^2)} + \frac{\ell}{6(\ell^2+d^2)^2} + \frac{3}{2d^3} \operatorname{arctg} \frac{\ell}{d} \right\}$$

12. LITERATUR

[1] Y. Ooshika; J. Phys. Soc. Japan 9, 594 (1954).

[2] H.C. Longuet-Higgins und J.A. Pople; J. Chem. Phys. 20, 233 (1957)

[3] E.G. Mc Rae ; J. Phys. Chem. 61, 562 (1957)

[4] S. Basu; The Theory of Solvent Effects on Molecular Electronic Spectra; in: Advances in Quantum Chemistry (Edited by P.-O. Löwdin) p. 145 Academic Press, New York (1964).

[5] W. Liptay; Z. Naturforschung 20a, 1441 (1965); und 21a, 1605 (1966) *)

[6] L. Onsager; J.Amer.Chem. Soc. 58, 1486 (1936)

[7] F. Feichtmayr, E. Heilbronner, A. Nürrenbach, H. Pommer und J. Schlag; Tetrahedron 25, 5383 (1969)

[8] W.T. Simpson; Theories of Electrons in Molecules p. 141; Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey

[9] W. Liptay; Private Mitteilungen

[10] E.P. Cashwell und C.J. Everett; A Practical Manual on the Monte Carlo-Method for random walk problems, Pergamon Press.

[11] Yu.A. Shreider; Method of Statistical Testing (Monte Carlo-Method), Elsevier Publishing Company.

---

*) Siehe auch: Die Lösungsmittelabhängigkeit der Wellenzahl von Elektronenbanden und die chemisch-physikalischen Grundlagen, in: Optische Anregung organischer Systeme, p. 263; Verlag Chemie, Weinheim (1966)

[12] H.R. Schwarz, H. Rutishauser und E. Stiefel; Numerik symmetrischer Matrizen; B.G. Teubner, Stuttgart 1968

[13] J.R. Platt; Systematics of the Electronic Spectra of Conjugated Molecules; Wiley, New York (1964)

[14] J.H. Merz; Ueber die Absorptionsspektren von Polyenverbindungen, Dissertation Nr. 3393 (1963)

[15] H. Bock und H. Seidl; J. Chem. Soc.,1968, 1158

[16] H.A. Stuart; Die Struktur des freien Moleküls; Springer-Verlag, Berlin (1952)

[17] R. Boschi; Lösungsmittelspektren im fernen UV; (unveröffentlicht)

[18] a) J.B. Armitage, E.R.H. Jones und M.C. Whiting; J. Chem. Soc., 1952, 2014

b) E.R.H. Jones; Record Chem. Progr. 14, 1 (1953)

[19] F. Bohlmann, E. Inhoffen und P. Herbst; Chem. Ber. 90, 1661 (1957)

[20] H. Schlubach und V. Franzen; Ann. Chem. 568, 141 (1950) und 572, 116 (1951)

[21] J.B. Armitage, E.R.H. Jones und M.C. Whiting; J. Chem. Soc., 1952,1993

[22] F. Bohlmann; Chem. Ber. 86, 657 (1953)

[23] a) E.R.H. Jones, M.C. Whiting, J.B. Armitage, C.L. Cook und E. Entwishle; Nature 168, 900 (1951)

b) C.L. Cook, E.R.H. Jones und M.C. Whiting; J. Chem. Soc., 1952, 2883

vgl. auch [18] b).

Frau Dr. E. Kloster-Jensen
hat in unermüdlichem Einsatz die Polyacetylene hergestellt und ist wesentlich am Kernstück der vorliegenden Arbeit beteiligt. Für die vielen gemeinsam durchstandenen Arbeitsstunden und für die grosse Hilfe möchte ich mich herzlich bedanken.

Herrn Dr. P.A. Straub
danke ich herzlich für die Betreuung während meiner Doktorandenzeit. Viele wertvolle Diskussionen halfen mir über manche Klippe und trugen wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Einfluss nichtpolarer Lösungsmittel auf die Gestalt und Lage der Absorptionsspektren unpolarer gelöster Moleküle kann durch die Coulomb'sche Wechselwirkung zwischen den Uebergangsmomenten der elektronischen Anregung beschrieben werden. Unter dieser Voraussetzung wird für verschiedene Modellgeometrien der gelösten Moleküle die Energieverschiebung und die Intensitätsänderung von Elektronenbanden störungstheoretisch berechnet. Zusätzlich wird durch Simulation der molekularen Solvathülle mit Hilfe eines Computerprogramms eine explizite Berechnungsmethode der Lösungsmitteleffekte vorgeschlagen, mit welcher sich die störungstheoretischen Ergebnisse vergleichen lassen.

Da das Modell besonders zur Beschreibung von linearen Π-Systemen geeignet ist, dienen als Test der entwickelten Theorie einige Polyene, deren Elektronenspektren in verschiedenen Lösungsmitteln bereits gemessen sind.

Der letzte Teil der Arbeit befasst sich mit UV-Spektren von vier Polyacetylenverbindungen, die aus Messungen in verschiedenen Cyclohexan/Schwefelkohlenstoff-Gemischen entstanden sind. An diesen Beispielen wird der Einfluss des Lösungsmittels auf die Bandenlage und Intensität eingehend diskutiert.

LEBENSLAUF

Am 1. Mai 1944 wurde ich als zweiter Sohn des Alfred Christen, Architekt, und der Lily Christen, geb. Hofner, in Basel geboren. Nach 4 Primarschuljahren trat ich hier für 8 Jahre in das Humanistische Gymnasium und bestand 1963 die Maturitätsprüfung Typus A. Gleich darauf begann ich an der Universität Basel mit dem Studium der Physik. Im 5. Semester absolvierte ich das Vordiplomexamen in Physik, Mathematik und dem Nebenfach Phys. Chemie. Für den weiteren Verlauf entschied ich mich für die theoretische Physik und bestand im Herbst 1967 das Diplomexamen.

Seit Frühjahr 1968 arbeite ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Heilbronner, anfangs am Institut für Organische Chemie der ETH Zürich, ab 1969 am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Basel.